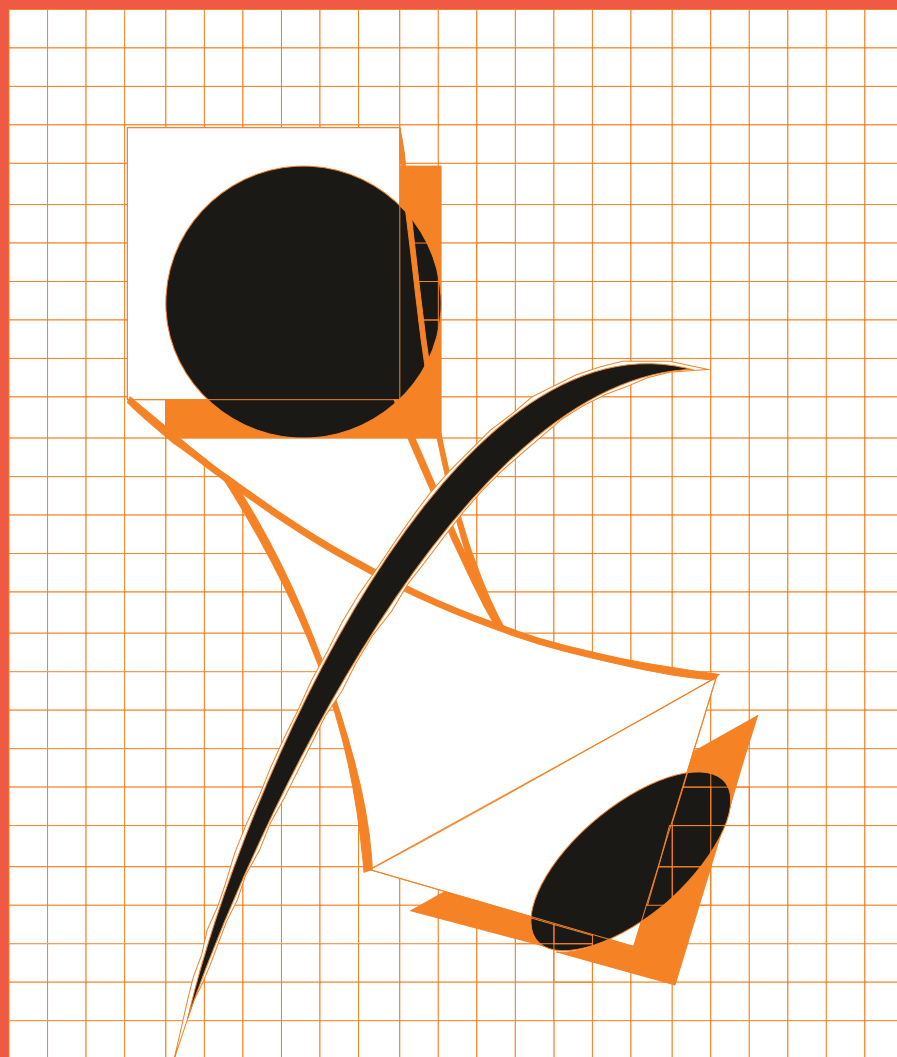


ISSN 0869-5326

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



Наука
Экология
Технология
Оборудование
Печатные платы
Образование

Science
Environments
Processes
Equipment
PC boards
Training

TOM XXV №2 2017 МОСКВА

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.М., 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. Мамаев В.И., Киров, 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;
Mamaev V.I., Kirov,Russia;
Schischkina S.V., Kirov, Russia;
Skopintsev V.D., Moscow, Russia;
Smirnov K.N., Moscow, Russia;
Vinogradov S.S., Moscow, Russia;
Zharskii I.M., Minsk,Belorussia

125047, Moscow, Miuskaya Sq.9
Tel.: 7(499)978-59-90,
Fax:7(495)609-29-64
E-mail: gtech@muctr.ru

Founders

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

Sponsors

"Umicore Galvanotechnik" GmbH,
Schwaebisch Gmuend, Germany

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

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников www.galvanicrus.ru

Интернет-сайт журнала www.galvanotehnika.info

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 2

2017 год

том XXV

Содержание

<i>Ответы на вопросы читателей</i>	О отдельной вентиляции для хромовых ванн	4
	О замерзании электролита никелирования	4
	Система анодной защиты корпуса ванны химического никелирования	5
	Причины потемнения деталей из сплава АМГ6 после осветления в азотной кислоте	7
<i>Страницы истории</i>	К истории создания производственного процесса гальванотехники (начало 1870-х гг. – середина 1920-х гг.) <i>Будрейко Е.Н.</i>	14
<i>Электро- осаждение металлов и сплавов</i>	Успехи гальванотехники Обзор мировой специальной литературы за 2015-2016 годы <i>Елинек Т.В.</i>	20
	Особенности оловянирования сложнопрофилированных деталей из алюминиевых сплавов <i>Салахова Р.К., Тихообразов А.Б.</i>	29
	Катодный процесс при электроосаждении сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов с различными фосфоросодержащими компонентами <i>Бояринцева А.А., Цупак Т.Е.</i>	36
	Исследование влияния параметров импульсного реверсивного тока и состава раствора на рассеивающую способность электролита меднения <i>Косарев А.А., Калинин А.А., Ваграмян Т.А., Серов А.Н., Некрасова Н.Е., Кругликов С.С.</i>	41
<i>Обмен опытом</i>	Интенсификация процесса утилизации отработанного раствора химического никелирования <i>Андреева Н.Н., Любимова Я.С., Черник А.А., Кругликова Е.С.</i>	41
<i>Информация</i>	Курсы повышения квалификации	56-57
	Выставки, конференции, семинары	55

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 2

2017

v. XXV

Contents

<i>Answers for reader questions</i>	Question on Ventilation System in Ni-Cr Plating	4
	On the Use of Frozen Nickel Plating Bath	4
	Anodic Protection of Tank Used for Electroless Nickel Plating	5
	Why AMГ6 Alloy Forms Dark Layer on the Surface after Treatment in HNO₃?	7
<i>Plating History</i>	Historical Approach to the Industrial Electroplating (1870 – 1920) <i>Ekaterina N. Budreyko</i>	14
<i>Electroplating of metals and alloys</i>	Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International Literature 2015-2016 <i>Jelinek T.V.</i>	20
	Tin-Plating of Shaped Parts Made of Aluminum Alloys <i>Salakhova R.K., Tikhoobrazov A.B.</i>	29
	Cathode Process in the Electrodeposition of Ni-P Alloy from Sulfate-glycinate-chloride Bath with Various Phosphorous-containing Components <i>Boyarintseva A.A., Tsupak T.E.</i>	36
	A Study of Parameters of Pulse Reserved Current and Bath Composition on the Throwing <i>Kosarev A.A., Kalinkina A.A., Vagramyan T.A., Serov A.N., Nekrasova N.E., Kruglikov S.S.</i>	41
<i>Exchange of experience</i>	Intensification of the Process of Utilization of Spent Electroless Nickel Plating Solutions <i>Andreeva N. B., Lubimova Ya. S., Chernik A.A., Kruglikova E.S.</i>	48
<i>Information</i>	<i>On the training courses for plating engineers</i>	56-57
	<i>Congressess, Conferences, Meetings</i>	55

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

**О раздельной вентиляции
для хромовых ванн**
*Question on Ventilation System
in Ni-Cr Plating*

ВОПРОС: Необходимо ли в процессе гальванического никелирования при использовании обработки в хромовой кислоте, к ванне с хромовой кислотой подключать отдельную вентиляцию чтоб не допускать смешивания паров с других ванн. Если да, то почему?

ОТВЕТ: Относительно раздельной бортовой вентиляции для ванн, содержащих хромовую кислоту, в нормативных документах никаких указаний не имеется, но проектировщики гальванического оборудования нередко такую раздельную вентиляцию предусматривают, что обусловлено не только высокой токсичностью шестивалентного хрома.

Как правило, раздельная вентиляция предусматривается для ванн хромирования, где, вследствие высоких плотностей тока и низкого выхода по току, над поверхностью электролита образуется большое количество аэрозоля, уносимого в систему бортовой вентиляции. Аэрозоль, попадая в бортовые отсосы, за счёт пониженного давления воздуха быстро высыхает и твёрдые частицы хромового ангидрида оседают на стенках системы бортовой вентиляции. В результате этого проход в системе общей бортовой вентиляции быстро сужается и при отсутствии раздельной вентиляции эффективность отсоса воздуха снижается не только у ванн хромирования, но и у всех других ванн. Вместе с тем, значительная часть хромового аэрозоля выносится с общим потоком воздуха и, при отсутствии системы очистки, делает его значительно более токсичным.

Устройство раздельной вентиляции значительно уменьшает длину загрязнённых воздуховодов и снижает расходы на их очистку или замену.

Если систему общей вентиляции можно изготавливать из полипропилена, то бортовые отсосы и воздуховоды для отсоса хромовых аэрозолей рекомендуется изготавливать из поливинилхлорида, как материала, более устойчивого по отношению к хромовому ангидриду.

Как правило, воздух из раздельных хромовых отсосов перед выбросом в атмосферу подлежит очистке.

Установка раздельной вентиляции для цинканистых ванн обязательна во всех случаях без исключения.

**О замерзании электролита
никелирования**
*On the Use of Frozen Nickel Plating
Bath*

ВОПРОС: К чему может привести замерзание электролита ниже нуля градусов Цельсия (например, в течение ночи помещение промерзло, и электролит частично покрылся льдом), если перед непосредственной работой его вновь отогреть до комнатной температуры 20-25 градусов Цельсия? Как это может повлиять на качество наносимого никеля? Нужно ли осуществлять какой-либо контроль? Структура наносимого материала медь-никель-золото.

Состав электролита:

1. Семиводный сернокислый никель (II)
2. Хлористый натрий
3. Борная кислота

ОТВЕТ: При охлаждении электролита никелирования ниже 14-16°C в первую очередь начинает кристаллизоваться борная кислота, так как её растворимость при комнатной температуре довольно низка, а её концентрация близка к насыщению. Далее кристаллизуются соли никеля. При медленном охлаждении электролита кристаллы солей никеля могут вырасти очень большими и их последующее растворение будет происходить относительно медленно.

Для полного растворения закристаллизованных солей нагрев до 20-25°C недостаточен, желательно нагреть электролит до его нормальной рабочей температуры 50-60°C и выдержать при этой температуре и при перемешивании хотя бы 1 час.

Если трубопроводы, насосы и фильтры при понижении температуры тоже были заполнены электролитом, то особое внимание следует обратить на их прогрев. Включение насосов и фильтров с замёрзшим электролитом может привести к их поломке.

В целом, замерзание электролита не должно привести к снижению качества никелевого покрытия, тем более что в вашем электролите нет блескообразующих добавок.

К.т.н. В.И. Мамаев

**Система анодной защиты корпуса
ванны химического никелирования**
*Anodic Protection of Tank Used for
Electroless Nickel Plating*

ВОПРОС: В одном из выпусков журнала "Гальванотехника и обработка поверхности" я задавал вопрос о параметрах работы анодной защиты ванны химического никелирования.

Ответ Владимира Ивановича дал толчок в разработке потенциостата для автоматического поддержания потенциала ванны. В данный момент, потенциостат на стадии монтажа электроники, но мы столкнулись с проблемой вводных данных для настройки этого аппарата.

Прошу Вас, уважаемые специалисты, объяснить методику определения значений потенциалов области (точки) пассивного состояния, при которых остановится восстановление ионов никеля на поверхности емкости. Мы проводим эксперименты со следующими параметрами трехэлектродной ячейки: емкость из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т; площадь поверхности - 15,8 дм²; объем электролита - 1 л; электрод сравнения - хлорсеребрянный ЭСр-10105; катод из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т; площадь катода - 0,0025 дм² (провода диаметром 3 мм на глубину 20 мм); рабочая температура - 90 градусов. Площадь катода определяется параметрами плотности тока - на аноде 0.004 А/дм² и на катоде, которая не должна превышать 25-30 А/дм² (данные взяты из книг). Схема подключения следующая: положительный полюс регулируемого источника напряжения на аноде (емкости), отрицательный на катоде; На отрицательном проводнике "источник - катод" установлен микроамперметр; в измерительной цепи "анод-электрод сравнения" установлен милливольтметр; в рабочей цепи "анод-катод" установлен милливольтметр. Полученные данные не соответствуют кривой зависимости потенциала от тока, описываемой в различных учебниках и справочниках. Перед измерением проведена пассивация емкости азотной кислотой. Согласно того, что ЭДС измерительной цепи "анод-электрод

сравнения" будет равно $E = E_{эс} - E_a$, а потенциал электрода сравнения при температуре 90°C равен $E_{эс} = 0,178$ В, можно узнать значение потенциала на аноде $E_a = E_{эс} - E$, где значение E снимается с милливольтметра измерительной цепи.

Возможно ли, при данной схеме построить кривую зависимости потенциала анода от тока рабочей цепи, по которой, в свою очередь, определить потенциал области пассивного состояния?

Что означает - снять анодную потенциодинамическую кривую со скоростью 1В/ч?

С каким шагом по времени и по значению (мВ или мкВ) необходимо повышать напряжение рабочей цепи "анод-катод" для регистрации изменения потенциала ванны?

Какой вид будет иметь кривая зависимости потенциала анода от тока рабочей цепи?

*Главный инженер ООО «Системы и
приборы автоматики*

ОТВЕТ: Анодные кривые с пассивацией обычно снимают с помощью потенциостатов в двух режимах:

Первый режим – потенциодинамический. Потенциал рабочего электрода меняется непрерывно в анодном направлении с определенной скоростью. В зависимости от величины исследуемого диапазона потенциалов скорость развёртки потенциала может быть от 1 ÷ 10 мВ/с, что соответствует 3,6 ÷ 36 В/ч. Возможно использовать и более меньшие и более высокие скорости развёртки потенциала.

С целью оценки диапазона пассивного состояния электрода и хода поляризационной кривой вначале целесообразно провести эксперимент на более высокой скорости развёртки потенциала. После этого эксперимент нужно повторить уже на более низких скоростях развёртки потенциала.

Необходимо понимать, что пассивное состояние не является стационарным, т.к. зависит от очень многих факторов. По этой причине очень сложно, а чаще даже невозможно получить высоко воспроизводимые результаты при повторных снятиях кривой. Обычно, чем ниже скорость развёртки, тем более воспроизводимые результаты можно получить.

Изменение потенциала и рабочего тока во времени (поляризационная кривая) фиксируется самопишущим прибором.

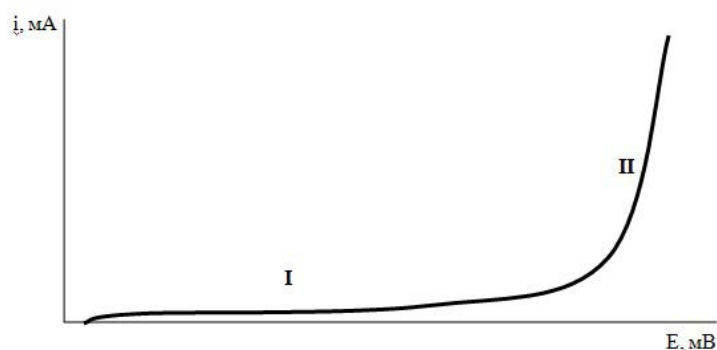


Рис. 1. Характер хода анодной поляризационной кривой на нержавеющей стали.
I — пассивное состояние электрода;
II — выделение кислорода или окисление никеля до степени окисления равной 3

Если нержавеющую сталь предварительно пассивировали в азотной кислоте, то кривая должна была получиться очень простая. Ориентировочный ход кривой представлен на рисунке 1.

Второй режим — потенциостатический. Потенциал исследуемого электрода меняется ступенчато. В этом случае можно обойтись без потенциостата, но источник тока желательно иметь со стабилизацией напряжения. Снятие кривой начинается от значения бестокового потенциала. Далее потенциал ступенчато (на 10-20 мВ) смещают в положительную сторону до резкого увеличения тока (участок II на рис. 1). При каждом значении потенциала электрод выдерживают одинаковое время (от нескольких секунд до нескольких десятков минут). В процессе статической анодной поляризации анодный ток вначале изменяется «плывёт», но по мере выдержки электрода значение тока более-менее стабилизируется. Величина анодного тока фиксируется после его относительной стабилизации.

При изменении потенциала металла в анодном направлении рабочий ток остается очень маленький до тех пор, пока вы не достигнете потенциала выделения кислорода или потенциала перепассивации. Дальше ток меняется быстро.

Классической кривой с пассивацией с областью активного растворения в данном случае вы не получите.

Мне представляется, что для осуществления анодной защиты достаточно держать потенциал на 100-200 мВ отрицательнее потенциала перепассивации или начала выделения кислорода.

Ваше устройство, использующее регулируемый источник напряжения, позволит снять потенциостатическую кривую (в режиме ступенчатого изменения потенциала). Потенциодинамическую кривую вам снять не удастся, т.к. в вашем устройстве нет автоматического задатчика развертки потенциала.

Теперь ответы на конкретные вопросы.

1. Возможно ли, при данной схеме построить кривую зависимости потенциала анода от тока рабочей цепи, по которой, в свою очередь, определить потенциал области пассивного состояния?

Да, возможно.

2. Что означает — снять анодную потенциодинамическую кривую со скоростью 1В/ч?

С помощью потенциостата потенциал электрода увеличивается непрерывно со скоростью 1 В/ч.

3. С каким шагом по времени и по значению (мВ или мкВ) необходимо повышать напряжение рабочей цепи "анод-катод" для регистрации изменения потенциала ванны?

Повышать нужно не напряжение на ванне, а значение потенциала электрода относительно электрода сравнения, но делается это путём увеличения напряжения на ванне. Т.е. отслеживать нужно не напряжение на ванне, а потенциал электрода и соответствующий ему ток. Величина шага по потенциалу в первом пробном опыте берётся достаточно большой (20-50 мВ), а затем для точности шаг можно уменьшить. По времени потенциал выдерживается до относительной стабилизации анодного тока (определяется опытным путём в первом пробном эксперименте). Обычно стараются время выдержки делать одинаковым при всех значениях потенциала.

4. Какой вид будет иметь кривая зависимости потенциала анода от тока рабочей цепи?

Вид кривой представлен на рисунке 1.

К.т.н. В.И. Мамаев, к.х.н. В.А. Лихачев

Причины потемнения деталей из сплава АМГ6 после осветления в азотной кислоте

Why АМГ6 Alloy Forms Dark Layer on the Surface after Treatment in HNO₃?

ВОПРОС: Почему после осветления в азотной кислоте после травления в едком натре, некоторые детали выходят черные и не освещаются даже при погружении их в 10% раствор соляной кислоты? В результате в электролите никелирования детали “кипят” и никелевое покрытие получается с множеством мелких пузырей. Детали сплава АМГ6.

Рентгено-флуоресцентный анализ никаких отклонений в составе от ГОСТа не выявил.

В чем может быть дело?

Случай не единичный, происходит периодически пару раз в месяц.

ОТВЕТ: Для постановки правильного диагноза в вашем вопросе недостаточно информации.

1. Необходимо уточнить, что значит: «некоторые детали выходят чёрные». Если в одной и той же загрузке при химической обработке некоторые детали чёрные, а соседние детали светлые, то причина, по-видимому, кроется в различии качества материала деталей, либо в способе их изготовления.

В том случае, если после смены травильного и осветляющего раствора качество деталей хорошее, но ухудшается от загрузки к загрузке, то возможная причина кроется в изменении состава электролита и в его загрязнении ионами более электроположительных металлов. Причин загрязнения растворов осветления может быть несколько.

Необходимо обратить внимание, из какого металла изготовлены подвески или корзины при проведении операции осветления в азотной кислоте. Материал подвесного приспособления должен быть химически устойчив по отношению к раствору азотной кислоты.

Если при обработке в азотной кислоте возможен случайный контакт азотной кислоты с медными элементами подвески или брызги и туман азотной кислоты попадают на медные штанги, то азотная кислота по мере эксплуатации будет загрязняться медью. При накоплении достаточного количества меди она будет контактно осаждаться

на алюминиевых деталях и вызывать их почернение.

Иногда загрязнение медью происходит от того, что гальваники очищают медные штанги либо путём протирки их тряпками, смоченными в азотной кислоте из этой самой ванны, либо зачищают металлическими щётками непосредственно над рабочим раствором.

Кроме того, если в составе осветляемого сплава имеется медь, то загрязнение осветляющего раствора медью происходит и по причине растворения примесей меди с поверхности протравленного в щелочном растворе алюминиевого сплава.

Недопустима вязка деталей медной проволокой. Подвесные приспособления из стали также нежелательны, так как они будут растворяться в азотной кислоте, загрязняя её и вызывать почернение.

Никель, осаждённый на контактных крючках в предыдущем технологическом цикле, будет растворяться в азотной кислоте в последующем технологическом цикле, и загрязнять осветляющий раствор.

Вы не указали всего техпроцесса, поэтому весьма затруднительно дать рекомендации по материалу подвесного приспособления. Не исключено, что щелочное травление и осветление в азотной кислоте целесообразно проводить на неметаллических или титановых приспособлениях, а после осветления и промывки детали перевешивать на подвески из другого материала.

2. Не понятно, почему Вы пишете, что детали должны осветляться в 10% соляной кислоте лучше, чем в азотной.

Азотная кислота является окисляющей кислотой и поэтому обладает значительно большим осветляющим действием, чем соляная. Азотную кислоту используют для осветления алюминиевых сплавов, так как она растворяет многие электроположительные примеси, которые не могут растворяться в соляной или серной кислоте с водородной деполаризацией. Таким образом, в азотной кислоте растворяются почти все примеси сплава (за исключением кремния), остающиеся на поверхности алюминиевой детали, после травления в щелочи.

При наличии в алюминиевом сплаве кремния в состав осветляющего раствора вводят фтористоводородную (плавиковую кислоту).

С одной стороны, растворение примесей, более электроположительных, чем алюминий и магний, явление желательное и даже целенаправленное. Но с другой стороны – при длительной эксплуатации ванны этих примесей может накопиться в растворе так много, что они будут контактно осаждаться на поверхности алюминия и вызывать почернение поверхности алюминиевого сплава и резкое снижение сцепления последующего покрытия с основой детали и, соответственно, способствовать образованию пузырей.

Существует ещё одна причина плохого сцепления металлического покрытия с алюминиевой основой. Она возникает в том случае, когда в растворе обезжиривания введено более 15 г/л жидкого стекла. Дело в том, что жидкое стекло не очень хорошо смывается с поверхности алюминиевых деталей. В случае недостаточной промывки остатки жидкого стекла при последующей обработке в кислоте образуют на поверхности деталей нерастворимую плёнку, которая препятствует сцеплению покрытия с алюминиевой основой.

3. Судя по тексту вашего вопроса, после травления и осветления проводится никелирование, но о технологии никелирования, к сожалению, ничего не сказано.

Обычно никелирование алюминиевых сплавов проводится с предварительной цинкатной обработкой и реже с затяжкой непосредственно в кислом электролите никелирования. Технология никелирования с цинкатной обработкой обычно даёт лучшие результаты по качеству и, особенно, по адгезии.

Если никелевое покрытие образуется с множеством мелких пузырей, то, как правило, это указывает на наличие пор в материале покрываемой детали. В случае появления пузырей нужно разобраться с технологией изготовления деталей и со структурой поставляемого сплава.

Дело в том, что если заготовки сплава АМГ6 получены путём литья, то при несоблюдении технологии кристаллизации вероятность высокой пористости сплава очень велика.

При последующей механической обработке, а особенно при вытяжке литой металл может растрескиваться и образовывать помимо пор ещё и микротрещины.

Пористость катаного или ковального металла значительно ниже.

При гальванической обработке пористого металла электролит проникает в поры, а затем поры, заполненные коррозионно-агрессивным электролитом, зарастают покрывающим металлом. Далее, в процессе хранения и эксплуатации вследствие коррозионных процессов, в порах образуется водород. Давление водорода может быть настолько велико, что он вспучивает никелевое покрытие и образует пузыри. Время до образования пузырей может быть различным и зависит от пористости металла и агрессивности электролита в порах.

Шлифование деталей, изготовленных из легких сплавов методом литья, нужно проводить с особой осторожностью, чтобы не удалить литейную корку. Дело в том, что в процессе принудительного охлаждения деталей, отливаемых на литейных автоматах, первоначально кристаллизуется поверхностный слой металла, в результате чего на поверхности образуется беспористая корочка. При дальнейшей кристаллизации глубоких слоёв в результате термической усадки под плотной поверхностной коркой образуется пористый металл. Удаление литейной корки обнажает пористую основу детали, что неизбежно приводит к проникновению коррозионно-агрессивного электролита в поры металла при гальванохимической обработке. В дальнейшем вследствие коррозионных процессов водород, выделяющийся внутри пор, развивает очень высокие давления, что приводит к образованию вздутий на никелевом покрытии.

При появлении брака желательно включить во входной контроль проверку пористости металла детали. Методы определения пористости изложены в соответствующих ГОСТ.

4. Эффект «кипения» электролита никелирования указывает на низкий выход по току. Интенсивное выделение водорода может быть обусловлено низким значением рН электролита и наличием на поверхности примесей с низким перенапряжением выделения водорода. Кроме того, снижение выхода по току никеля может быть обусловлено загрязнением электролита никелирования.

Если процесс никелирования проводится без цинкатной обработки, а с затяжкой в кислом активирующем никелевом электролите, то бурное выделение водорода явление нормальное. Нужно иметь в виду, что в таких кислых электролитах

процесс ведут кратковременно, только до появления на поверхности алюминия тонкой никелевой плёнки (0,3-0,5 мкм). Далее детали обычно без промывки переносят в обычный электролит никелирования и ведут процесс с высоким выходом по току до осаждения необходимой толщины никелевого покрытия.

ВОПРОС (уточнение): Мы используем медную проволоку и медные крючки на всех технологических операциях получения никелевого покрытия. Никелирование проводится после двукратной цинкатной обработки. А в процессе осветления деталей в одной и той же загрузке часть деталей может быть черными или даже красными, а часть светлыми. Так как подозрения в различиях состава были, проводился рентгенофлуоресцентный анализ, но отклонений состава он не выявил, может быть действительно дело не в материале, а в способе изготовления, так как замена травильного раствора и раствора осветления проводится раз в 3 недели.

ОТВЕТ: Первым делом нужно удалить из ванны травления и осветления всё, что связано с медью (проволоку, крючки и т.д.). Проволока и медные крючки являются основным источником загрязнения ванны медью. После этого ванну осветления можно будет менять даже реже.

С разницей почернения деталей разобраться сложнее. Внимательно изучите, различия почерневших деталей, покрасневших и светлых. Я имею в виду разницу в способе изготовления, подготовки и даже размещения на подвеске.

Нужно выяснить, почему одни детали чернеют, краснеют, а другие нет.

Можно полагать, что на одних деталях примеси из ванны осветления контактно осадились, а на других нет.

Если примеси не осадились, то это указывает на то, что оксидная плёнка не была полностью стравлена при травлении в щёлочи.

Такая ситуация не означает, что это хорошо!!! Дело в том, что в дальнейшем из-за оставшейся плёнки будет хуже сцепления покрытия с основой.

Покраснение явно указывает на контактное осаждение меди на алюминии. Можно сделать анализ на медь.

Если материал деталей, их способ изготовления и подготовки одинаков, то, по-видимому, на

деталях, которые остались светлыми, оксидная плёнка была более толстой, не успела раствориться и на ней более положительные примеси (грязь из ванны осветления) не смогли выделиться. Например, на литых деталях оксидная плёнка более толстая и для её растворения в щелочном растворе травления необходимо не менее 10 минут.

Если при травлении вся плёнка не успела раствориться, то потребуется большее время для цинкатной обработки.

Немалую роль может сыграть и степень загрязнения жирами. При травлении жирных деталей вначале удаляется жир, а затем уже идёт процесс травления.

Таким образом, время для растворения оксидной плёнки на жирных деталях будет большим.

Имеет значение даже время от момента изготовления детали и началом её травления. Дело в том, что на длительно хранившихся деталях оксидная плёнка может быть более толстой.

На шлифованных деталях или локально механически обработанных поверхностях оксидная плёнка бывает тоньше, она быстро растворяется и на оголённой поверхности алюминия примеси контактно выделяются довольно быстро.

Если последнее предположение верно, то почернение или покраснение должно быть не на всей поверхности детали, а только на тех участках, где поверхность недавно была механически обработана.

Проверьте время травления. Заканчивать травление нужно после того, как со всей поверхности детали будет интенсивно выделяться водород. Это указывает на то, что вся оксидная плёнка растворилась. Перетравливать детали нельзя, так как на поверхности будет больше нерастворившихся примесей, которые дольше придётся удалять в ванне осветления. Обычно время травления примерно 8 - 10 минут, но всё зависит от марки алюминия. После травления и тщательной промывки осветление нужно проводить сразу, не допуская высыхания деталей. После осветления промывка тоже должна быть тщательной, но недолгой.

К.т.н. Мамаев В.И.

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

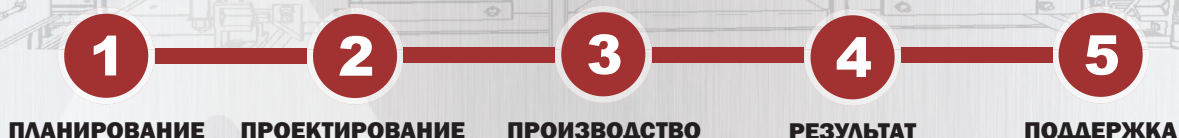
TAGAT.RU



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»**



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

- Линии автооператорные автоматические и механизированные
- Линии кареточные овалыные подвесочные, конвейерного типа
- Комплексы для очистки сточных вод гальванического производства
- Системы управления автооператорами в механизированном и автоматическом режиме
- Установки 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

PTC  **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 • <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.

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 26 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 621.357.7(09)

К истории создания производственного процесса гальванотехники (начало 1870-х гг. — середина 1920-х гг.)

Будрейко Е.Н.

Ключевые слова: гальванотехника, гальваностегия, теоретическая электрохимия, электротехника, научная традиция, электрохимическое осаждение металлов

На основании трехстадийной схемы создания новых производств (лабораторные исследования — технологический процесс — крупномасштабное производство) и обоснованной в науковедении модели возникновения нового при пересечении исследовательских направлений (традиций), принадлежащих различным областям, прослежена последовательность создания гальванического производства в период 1800-х — 1920-х гг. Оценен вклад, который каждая из традиций (опыты по электроосаждению металлов, технологии получения металлических покрытий различными способами, теоретическая электрохимия, химические источники тока, электротехника) внесла в становление гальванотехники как самостоятельной области. Кратко рассмотрена взаимосвязь теоретической электрохимии и гальванотехники в 1830-х — 1920-х гг.

Historical Approach to the Industrial Electroplating (1870 — 1920)

Ekaterina N. Budreyko

Keywords: *egalvanotechnics, electroplating, theoretical electrochemistry, electrical engineering, scientific tradition, electrochemical deposition of metals*

1870-е гг. стали началом очередного, третьего этапа развития гальванотехники, когда был осуществлен переход от ремесленной технологии электроосаждения покрытий к крупномасштабному гальваническому производству, связанный применением в этой области новых источников тока — динамомашин.

Взаимосвязь развития гальванотехники и электротехники

Переход от вольтова столба к «простым гальванопластическим аппаратам» и далее к разделенной схеме электролиза с использованием «постоянных батарей» значительно расширил возможности

гальванотехники, позволив в лабораторных, а затем и ремесленных масштабах разработать технологию получения электрохимических покрытий.

Однако в 1840-х гг., когда гальванические покрытия только начали применяться, подавляющую часть работ составляли золочение, серебрение и меднение. Основной областью использования покрытий являлось ювелирное дело, поэтому цена электроэнергии, хотя и очень высокая, составляла лишь небольшую часть общей стоимости изделий. Кроме того, малые объемы производства позволяли применять такие несовершенные источники тока, как химические элементы.

С конца 1860-х гг. основную роль в гальванотехнике стали играть более дешевые никелевые покрытия. Отсюда проистекало два следствия: возрастание доли стоимости электроэнергии в общей стоимости изделий и увеличение масштабов работ. С началом широкого применения никелирования гальванические покрытия стали использовать не только с декоративной, но и с более универсальной защитно-декоративной функцией. Это, в свою очередь, привело к тому, что недостатки «постоянных батарей»: малая мощность, непостоянство напряжения, трудоемкость эксплуатации, низкая экономичность, – стали серьезным тормозом развития гальванического производства.

Таким образом, дальнейшее развитие гальванотехники непосредственно зависело от успехов электротехники.

Первые опыты по использованию электромагнитных генераторов при электроосаждении металлов были начаты уже в 1840-х гг. Одним из первых практическое применение получил генератор, сконструированный И. Пикси в 1832 г. и усовершенствованный затем для целей гальванопластики Кларком, Пейджем, Молле и др. [1]. В 1842 г. Ж. С. Ульрих сконструировал специально для гальванопластики «магнитоэлектрическую машину». Но работа машины обходилась слишком дорого, и ее применяли недолго. Ф. К. Эльснер писал по этому поводу, что подобный аппарат никогда не был в состоянии вытеснить гальванические батареи, простой аппарат с животным пузырем. Он считал, что в отношении наук способ этот очень любопытен, что же касается до практики, то вряд ли он может войти во всеобщее употребление.

Широкое использование динамомашин в гальванотехнике началось на рубеже 1870–1880-х гг., и, хотя первые их модели имели много недостатков, это сразу увеличило масштабы и расширило области применения покрытий. Одной из них стало омеднение стальных телеграфных проводов.

В конце XIX – начале XX вв. динамомашин были признаны неотъемлемой частью гальванического производства, и ведущие фирмы: «Лангбейн–Пфанхаузер–Веркен», «Сименс», «Д-р Кампшulte и КО», «Д-р Оскар Хаан, машинен-фабрик Юрдиген» и др., – сосредоточили их производство и продажу в своих руках [2].

Чем же, однако, объяснялось то обстоятельство, что получение электрической энергии из механической нашло широкое применение лишь спустя 50 лет после открытия М. Фарадеем электромагнитной индукции и демонстрации им в 1831 г. электрического динамомотора? Согласно Дж. Берналу, тут действовали причины не технического, а экономического характера. Дело в том, что первоначально будущее применение элек-

тричества видели в области промышленности, в частности в гальванотехнике. Но вся ценность электромотора «зависела... от наличия широко разветвленной цепи снабжения электроэнергией, а это могло быть осуществлено при условии более широкой потребности в данном виде энергии, чем спрос одной только промышленности. Источником такого спроса должна была явиться эволюция коммунального хозяйства... С того момента, как электричество стало вырабатываться и распределяться для целей освещения, оно могло использоваться также и как источник энергии» [3, с. 314].

Рассмотрим эту проблему и с другой стороны: с точки зрения влияния гальванотехники на становление электротехники.

Продолжая мысль об экономических стимулах развития электротехники в период 1840–1870-х гг., Бернал отмечает, что именно запросы новых областей техники: телеграфии, гальванопластики, дугового освещения, лампы накаливания, – сыграли здесь решающую роль. Что касается важности вклада каждой из этих областей, то существуют две трактовки. Согласно Берналу, гальванопластика в силу своей специфичности обуславливала развитие лишь некоторых сторон электротехники: «Гальванопластика требовала применения сильных токов и стимулировала использование некоторых видов механически получаемого электричества. Это привело к применению первого принципа Фарадея, однако только того, который относится к постоянным магнитам (машина Пикси)... К тому же потребности гальванопластической промышленности никогда не могли быть очень обширными» [3, с. 341].

С другой стороны, согласно Р. Шелленбергу: «...большая часть предистории электротехники заключается фактически в развитии генераторов для электропокрытий... В 1840–1870 гг. именно гальваностегия и гальванопластика... обеспечили рынок для электрического оборудования...» [4, с. 389].

Таким образом, бурное развитие электротехники, выделение ее в самостоятельную научную и практическую традиции на рубеже 1870–1880-х гг. явилось основным стимулом для перехода гальванотехники на новую ступень – к промышленному производству. Введение динамомашин вначале позволило дешево получать электроэнергию для основной операции – электролиза, а после организации централизованного энергоснабжения – уже в XX в. – революционизировало и вспомогательные процессы.

Другим важным следствием развития учения об электричестве и магнетизме и практической электротехники явилось создание приборов для измерения силы тока и напряжения на ван-

не – первых показывающих контрольно-измерительных приборов в гальванотехнике.

С середины 1880-х гг. была признана важность хорошего знания электротехники: «...желая посвятить себя гальванопластике, должно, прежде всего, познакомиться с основными законами электричества и изучить гальванические элементы и динамоэлектрические машины, а также приобрести навыки в обращении с приборами, служащими для измерения тока» [5, с. 12].

Таким образом, при существующем расхождении в оценке степени влияния потребностей гальванотехники на развитие электротехники, взаимосвязь этих областей очевидна. Но, как справедливо отмечал В. Оствальд, хотя техническое развитие изобретений гальваностегии и гальванопластики в крупное промышленное производство «стало возможным лишь с изобретением богатых источников электричества, сделавших... возможным и экономически целесообразное производство,.. это последнее изобретение не связано... с принципиальным изменением основ дела, а представляет собой только дальнейшее развитие его технической и коммерческой стороны. (Курсив мой. – Авт.)» [6, с. 158].

Технико-экономические и социальные предпосылки формирования гальванического производства

Следствием увеличения масштабов научно-технического прогресса, которое было характерно для второй половины XIX в., стало возникновение новых, совершенствование и расширение существующих областей производства. Так, обозначившаяся в начале XIX в. потребность в новых видах транспорта продолжала возрастать, предъявляя все более жесткие требования к его скорости и надежности. В результате быстро развивалось велосипедостроение, а с 1895 г. – автомобильная промышленность.

С первого десятилетия XX в. мировым лидером в автомобилестроении становятся США. С самого начала на автозаводах страны появились гальванические цеха. Вначале части машин покрывали латунию. Но уже в 1913 г. для отделки начали использовать никель, а для высококлассных моделей – серебро. Орган Американского общества гальваностегов отмечал, что применение металлических покрытий в автомобилестроении «...должно положительно повлиять на профессию гальваностега, так как она рано или поздно потребует внимания» [7, с. 69].

Важной экономической предпосылкой развития ряда областей производства, где также применялись покрытия, стала первая мировая война, когда из-за нарушения поставок желез-

ной руды и цветных металлов в воюющие страны возникла острая необходимость их экономии. В этой ситуации в машиностроении встал вопрос о замене ставших недоступными или дефицитными цветных металлов другими, уступающими по свойствам, но имеющимися в распоряжении. При этом качество изделий сохранялось за счет использования очень экономичных покрытий.

Следствием войны явилось также возрастание объема производства металлических изделий, в связи с чем большее внимание стало уделяться защите металлов от коррозии. Это, в свою очередь, привело к тому, что, вместо старейших функций гальванических покрытий – декоративной и декоративно-защитной, на первый план выступила новая – защитная.

Основные технологические разработки. Никелирование

Основные технологические разработки периода 1870–1920-х гг. были связаны с внедрением в промышленность никелевых покрытий.

Исследования, посвященные возможности применения процесса электрохимического никелирования для практических целей, впервые появились на рубеже 1860–1870-х гг., а уже с начала 1880-х гг. никелевые покрытия получили наибольшее распространение среди гальванических покрытий.

В течение первой половины XIX в. никель был редким и дорогим металлом, использовавшимся, в основном, в ювелирном деле. Экономическая ситуация изменилась во второй половине столетия, когда были обнаружены крупные залежи никелевых руд. С 1870-х гг. никель стал довольно доступен, и ученые начали изыскивать возможные области его практического использования. Одной из них стала металлургия, где его применили в качестве добавки к некоторым видам сталей, другой – гальванотехника.

Не в меньшей степени подъем исследований по никелированию был обусловлен началом использования в гальванотехнике динамомашин. Если для золочения, серебрения и меднения применение более мощных и надежных, чем химические элементы, источников тока было связано, в основном, с экономическими выгодами и повышением технологичности процессов, то особенности никелирования – более высокая плотность тока, при которой происходит выделение металла; повышенная чувствительность к поддержанию определенного режима электролиза – ставили его изучение и внедрение в непосредственную зависимость от развития электротехники.

Последний фактор имел решающее значение и для становления гидроэлектрометаллур-

гии, которое также способствовало внедрению в промышленность процесса никелирования: именно распространение электрохимического способа выделения металлов из руд позволило наладить получение никеля высокой чистоты, пригодного для изготовления анодов.

Роль теоретических научных исследований в развитии гальванотехники

Рассмотрение роли научных исследований, главным образом теоретической электрохимии, в развитии гальванотехники показывает ведущую роль теории на стадиях лабораторных экспериментов (1800 г. – 1838 гг.) и создания технологического процесса (1838 г. – 1870-е гг.).

Как же дальше развивались взаимоотношения теории и практики? Если исходить из осознания процесса развития гальванотехники учеными, работавшими в ней в период 1870-х – 1920-х гг., складывается следующая картина. С начала века и примерно до конца 1870-х гг. электроосаждение металлов оставалось «делом науки»*. (Правда, зачастую под этим понималась не ведущая роль науки в развитии гальванотехники как промышленного производства, а лишь то, что процессы электролиза являлись объектами, в основном, лабораторных исследований.) Примерно на рубеже 1870-х – 1880-х гг. гальванотехника «оторвалась» от науки: на протяжении последней трети XIX в. и первой четверти XX в. «не было разработано никаких новых процессов покрытий» [2]. Такое же положение сохранилось и в первой четверти XX в.

Однако анализ развития всей – и теоретической, и прикладной – электрохимии на протяжении XIX – первой четверти XX в. приводит к следующим выводам. На протяжении рассматриваемого периода наблюдалось два всплеска публикаций по электроосаждению металлов: в 1800-х и 1840-х гг. Первый из них был связан с изобретением вольтова столба, второй – гальванопластики и электрохимического золочения. Первоначально исследования по электрохимии публиковались в одних и тех же естественнонаучных изданиях: «Philosophical Magazine», «Comptus Rendus», «Annalen der Physik» и др. Деление этих работ на теоретические и прикладные весьма условно, поскольку многие изыскания, заложившие фундамент электроосаждения металлов, были выполнены с чисто научными целями. Однако примерно со второй половины XIX в. публикации по гальванотехнике, которая начинает получать статус самостоятельной области производства, посте-

пенно перемещаются в журналы технической направленности: «Dingler Politehn. Journal», «Brass World» и т. п. Окончательное разделение публикаций произошло в первые два десятилетия XX в. и было закреплено созданием электрохимических журналов теоретического и прикладного профиля, а также самостоятельных электрохимических и гальванотехнических обществ.

Если проанализировать причины возникновения двух связанных между собой направлений: теоретической и прикладной электрохимии, взглянув на них с точки зрения развития теоретической электрохимии, то можно четко выделить два этапа истории последней, границей между которыми являются работы М. Фарадея:

– 1880 – 1833 гг. – эмпирический этап;

– 1833 г. – 1870-е гг. – становление электрохимии как науки.

Подчеркнем наиболее важный аспект: в результате работ М. Фарадея, которым были установлены количественные законы электролиза, введена современная электрохимическая терминология и т. д., электрохимия перешла от накопления фактического материала к фундаментальным теоретическим исследованиям. Основными направлениями исследований стали: изучение электролиза и электропроводности растворов, разработка электрохимической теории, изучение причин и механизма возникновения и природы электродвижущих сил гальванических элементов [8]. По всей видимости, именно этот поворот и был основной причиной временного размежевания теоретической и прикладной науки.

Развитие теоретической электрохимии после 1870-х гг. ознаменовалось многими важными достижениями. Выдающимися среди них являлись исследования С. Аррениуса и В. Нернста. До 1925 г. было разработано большинство понятий, составивших впоследствии основу гальванотехники: напряжение разложения, обратимые потенциалы ионизации и разряда, поляризация и ее виды, перенапряжение, явления пассивации и др. Ряд из них получил количественную интерпретацию. Некоторые историки химии считают, что теоретические основы гальванотехники были созданы, по сути, еще до рубежа столетий.

Насколько вероятно это утверждение? Действительно, казалось бы, все необходимое для создания теоретических основ гальванотехники к началу XX в. уже имелось в недрах теоретической электрохимии. Однако эти понятия и зависимости разрабатывались не как «основы» гальванотехники, а как собственные фундаментальные

* Согласно взгляду на гальванотехнику как на часть прикладной электрохимии под наукой понималась прикладная электрохимия.

представления этой науки. При этом возможности теории не простирались дальше изучения идеальных систем. Что касается количественной интерпретации процессов электроосаждения металлов, то зачастую ее еще невозможно было выполнить. Например, оценивая возможность применения теории сильных электролитов в прикладных исследованиях, Дж. Хагебум (США) отмечал в середине 1920-х гг., что разрыв между наукой и производством не удается ликвидировать из-за, с одной стороны, недостаточного уровня развития самой теоретической электрохимии, с другой – отсутствия ученых, обладающих как достаточными знаниями по физической химии растворов, так и интересом к электроосаждению.

Таким образом, разделение между теорией и практикой, наличие которого гальванотехника осознали в 1870 – 1880-х гг., в действительности произошло еще в 1840-х гг. и было связано с наступлением нового этапа развития теоретической электрохимии и изменением в связи с этим ее основных задач.

По нашему мнению, о наличии связи между теоретической электрохимией и гальванотехникой позволяет судить и такой критерий, как влияние потребностей гальванотехники на теоретическую электрохимию. (До 1840-х гг. его не могло быть, так как весь комплекс исследований по «гальваническому электричеству», как правило, осуществлялся одними и теми же учеными). Однако анализ научной литературы показал, что в период 1840 – 1920-х гг. такой зависимости практически не прослеживается.

Как повлияло отдаление от теоретической электрохимии на уровень гальванотехнических исследований и разработок? Если говорить об этом с точки зрения изменения подхода к разработке новых видов покрытий, то следует отметить отсутствие принципиальной разницы между исследовательскими программами специалистов, занимавшихся этим в 1830 – 1840-х и 1870-х гг.

Изучение содержания наиболее известных книг по гальванотехнике, изданных в период с середины 1870-х до середины 1920-х гг. приводит к заключению, что они продолжали носить, главным образом, рецептурный характер. Очень небольшие изменения связаны с выработкой определенной формы рецепта, а также с появившейся возможностью указывать помимо состава ванны и способа ее приготовления еще и условия проведения процесса – напряжение или силу (позднее плотность) тока. При этом увеличение количества рецептов происходило за счет большего привлечения химических, но не электрохимических знаний. Появление в описаниях электролитов концентраций компонентов следует, по-видимому, отнести к завершению формирования в 1850–1860-х гг. ме-

тода объемного анализа. Важно подчеркнуть, что основным критерием отбора составов ванн, рекомендуемых для промышленной практики, на протяжении всего периода остается авторитет автора книги (как правило, крупного промышленника – Г. Лангбейн), который сообщает, что ему удалось (или не удалось) добиться хороших результатов с электролитом, предложенным его предшественником.

Развитие гальванотехники в рассматриваемый период не могло идти и за счет связи с другим направлением, внесшим большой вклад в ее зарождение, – получением металлических покрытий не электрохимическими способами, поскольку и эта связь также была практически утеряна. Книг, в которых бы различные методы получения покрытий рассматривались и анализировались совместно, почти не было, мало было и исследователей, одновременно работавших в разных областях. Хотя, когда такое совмещение интересов имело место, оно было очень плодотворным (например, Ш. Коупер-Кольс – изобретатель метода горячего цинкования, внесший важные усовершенствования в процесс электрохимического цинкования).

Здесь, правда, необходимо отметить, что уже в 1880-х гг. в связи с созданием крупномасштабного гальванического производства возникла проблема переноса лабораторных разработок в промышленность: «простота, обнаружившаяся при небольших лабораторных опытах, в определенной степени усложнялась, когда при работах в большом масштабе приходилось учитывать все подробности и побочные процессы» [2].

Таким образом, возникнув на пересечении нескольких различных традиций, гальванотехника уже в начале второй половины XIX в. отошла от них: «...на рубеже двух столетий и позже, вплоть до второго десятилетия XX в., сложилось впечатление, что гальванотехника представляет собой... замкнутую в своем развитии область, в которой нельзя ожидать каких-либо потрясающих новшеств или улучшений» [2].

Подводя итог сказанному, подчеркнем, что до 1920-х гг. научные исследования в гальванотехнике носили характер целевых прикладных разработок на основании сформулированных технических задач.

Из вышеизложенного вытекают следующие выводы:

1. Гальванотехника сформировалась при пересечении нескольких традиций согласно приводимой схеме (Рис.1).

2. Вклад каждой из традиций в создание гальванического производства можно охарактеризовать следующим образом:

- теоретическая электрохимия – разработка теоретических основ и количественных закономерностей электролиза;
- электроосаждение металлов – основная операция нанесения покрытия;
- технологии получения металлических покрытий неэлектрохимическим путем – подготовка поверхности основного металла, обработка изделий после нанесения покрытия, оборудование для этих операций;
- химические источники тока – оборудование для проведения основной операции – электролиза, источники тока;
- электротехника – источники тока, контрольно-измерительные приборы.

Литература

References

1. Льюэци М. История физики. М.: Мир, 1970.
Glozzi M. The history of physics. M.: Mir, 1970.
2. Krämer O. P., Weiner R., Fett M. Die Geschichte der Galvanotechnik und die Entwicklung der galvanischen Metallüberzüge bis zur Neuzeit. Saulgau, Leuze. 1959.
3. Бернал Дж. Наука в истории общества. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956.
Bernal, J.D. Science in history of society. M.: Izdatel'stvo inostrannoy literatury. 1956.
4. Schallenberg R. H. Batteries used for power generation during the XIX century. In:

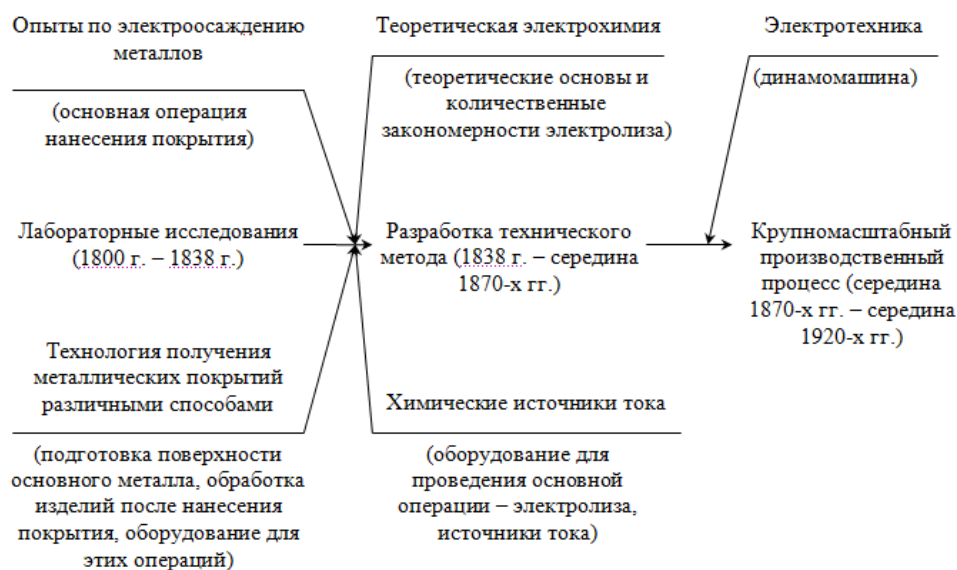
- Proceedings of the symposium on Selected topics in the history of electrochemistry. Princeton, N. J.: The Electrochemical Soc., Inc., 1978, p. 341–359.
5. Биндер Ф. Руководство к гальванопластике. СПб., 1887.
Binder F. The manual to electroforming. SPb., 1887.
 6. Оствальд В. История электрохимии. СПб.: Образование, 1911.
Ostwald W. The history of electrochemistry. SPb: Obrazovanie, 1911.
 7. Lowenheim F. A. All our yesterdays. Part XIV // Metal Finishing. V. 47, 1949, № 9. P. 68–74.
 8. Соловьев Ю. И. Очерки по истории физической химии. М.: Наука, 1964.
Solov'ev Yu. I. Essays about history of physical chemistry. M: Nauka, 1964.

Сведения об авторе

Будрейко Екатерина Николаевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник; Институт истории естествознания и техники им. С.И.Вавилова РАН, 125315, Москва, ул.Балтийская, д.14; budrejko@inbox.ru

Information about author

Ekaterina N.Budreyko – leading scientific researcher, Institute for the History of Science and Technology of RAS; 125315, Moscow, Baltiyskaya, 14; e-mail: budrejko@inbox.ru



Пересечение традиций при создании гальванического производства

УДК 621

Успехи гальванотехники*
Обзор мировой специальной литературы
за 2015-2016 годы

Елинек Т.В.

**Advances in Metal Finishing - An Assessment of the
International Literature
2015-2016**

Jelinek T.V.

**Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der
internationalen Fachliteratur 2015-2016**

Jelinek T.W.

В огромном числе промышленных отраслей техника обработки поверхности является не только одной из важнейших связующих технологий, но ее функция проявляется все явственней как импульс для экономических и экологических инноваций. Поддерживая энергетический поворот (Energiewende) функциональные поверхности интеграцией в электронике и фотонике являются значимым фактором для программ „Индустрия 4,0“ и „Интернет повсеместно“ („Internet der Dinge“) [154].

**1. Основные разработки
и направления. Новости и
актуальные проблемы**

В медицине большую роль всегда играют процессы, протекающие на поверхности или на границах поверхностей в соединении синтетических и биологических материалов. Особенно это касается гальванотехники с ее возможностями комбинацией методов электрохимии, физики и механики получать функциональные поверхности с тонкими металлическими слоями определенного

* Перевод обзора из немецкого журнала *Galvanotechnik*, 2017, 108. -№1, С. 50-66.

состава и регулируемые свойствами. Внимания заслуживает опыт применения разнообразных гальванических покрытий и большие производственные мощности предприятий, которые могут способствовать скорейшему внедрению необходимых новых разработок в промышленность.

Кроме приоритетных работ в соответствии с новыми программами развития, на гальванических предприятиях имеются еще связанные с REACH обязательные направления, особенно связанные с применением Cr(VI), которыми отрасль интенсивно занимается.

Отчетливо видно, что число публикаций на эту тему намного больше статей, посвященных разработкам отдельных технологий, и можно сделать вывод об отставании, по крайней мере количественном, разработок, связанных с осаждением металлических покрытий. Частично это объясняется недостатком времени и интереса что-либо написать или прочитать, поскольку чаще проще использование информации с помощью интернета.

Это позволяет не без основания предположить, что в основополагающих областях делается немного разработок собственно процессов, что является серьезной проблемой, которая должна дать повод для размышлений соответствующим комиссиям и обществам.

Основой этого обзора послужили 540 публикаций в 42 специальных журналах 2015-2016 годов. Среди них 32 - на немецком, 3 - на английском, по 2 - на русском и польском, а также по одному на французском, голландском и итальянском языках.

1.1 Интегрированное гальваническое производство

Тема интегрированное гальваническое производство рассматривается сегодня под общим заголовком „Индустрия 4,0“ и касается преимущественно взаимосвязей всей цепочки материального производства от добычи сырья до потребителя и, в заключение, использование отходов, возможно в кругообороте промышленного производства [457, 516]. В процессе интегрирования каждый раз ставится определенная цель, такая, как повышение и оптимизация существующего производства или гибкость в отношении объемов обрабатываемых партий [291].

Исследования, проведенные на одном автомобильном заводе, показали, что модульное производство является гибким, однако не повышает эффективности [183]. Основной упор делается на

взаимосвязи, что, как правило, не предполагает новую или неизвестную производственную технику [293, 298]. Только в исключительных случаях, например при использовании технологии изготовления маленьких деталей для упаковки косметики, требуется особый способ для транспортировки между реципиентами [190]. Аналогичная программа имеется во французской экономике, причем на передний план ставится человеческий фактор [59].

Оценивая программу „Индустрия 4,0“ с позиций гальванотехники можно, исходя из публикаций отчетного периода, выделить два направления. Первое - о гальванических покрытиях и способах, которые так изменяют качество поверхности деталей, что они оптимально подходят для связи отдельных элементов. Второе представляет разработки, позволяющие изготавливать собственно гальванотехнические продукты, пригодные для связей отдельных элементов.

К первым задачам относится, например, такая функция материала, как „невидимые логистика и информационные технологии“ с расширенным перечнем функций поверхностей [213], а также поставка профилей и других полуфабрикатов с временной защитой от коррозии или полностью структурированной поверхностью [58], так называемой „электронной кожей“ [276]. В оборудовании - это модульное разделение гальванических линий [269, 465], и их встраивание в общую технологическую цепочку, где это имеет смысл и требует оптимизации связей отдельных элементов в комплекс. Например, для получения поверхностей с высокой степенью чистоты, необходимой для адгезии датчиков [268]. Для достижения этой цели может быть полезной перестройка [410] или укрупнение производства [388]. При интегрировании в производственную линию мыслимо изменение общей компоновки гальванической установки в закрытую циркулирующую систему (как было в прошлом в простейшей форме в круговых ваннах).

К мероприятиям, которые должны быть проведены в „связанном“ гальваническом производстве не относятся, как уже было упомянуто, принципиально новые и до настоящего момента неизвестные технологии и технические средства. Если должно быть оцифровано много функций, в первую очередь является важным создание подходящей „атмосферы“. Так оптимизировать соотношение „дигитальная“ и „человеческая работа“,

можно, например, созданием коллектива для выполнения отдельных заданий [473, 493] и усилением персональной привязанности работников к своему предприятию [275], а также проведением технических и организационных мероприятий.

Поскольку речь идет о технических инновациях, которые могут иметь место не только в связи с программой „Индустрия 4,0“, а представляют общий интерес для дальнейшего развития, то о них будет говориться в дальнейшем в соответствующих разделах данного обзора под лозунгом „Мегатренды“.

1.2. Хром (VI) и REACH.

Ограничения в применении соединений шестивалентного хрома в гальванотехнике сопровождаются не только серьезными последствиями, но также спорными положениями европейского закона REACH.

Реакция специалистов мира гальванотехники заключается в решении в общих интересах последствий этих ограничений. Это отражено в двух типах публикаций: одна группа связана с мероприятиями, которые предписаны к выполнению гальваническим производствам и вторая, отражающая разработки растворов-заменителей. К сожалению мало говорится, что суть дела состоит собственно в получении разрешения (авторизации) на несколько лет, в течение которых можно разработать соответствующие правила. Ситуация в авиационной промышленности является темой специальной группы [47].

Публикации о мероприятиях с проблемным Cr(VI) простираются от обсуждения смысла предписаний до объяснения мероприятий по их выполнению и соблюдению санкций [137, 203, 218, 249, 327, 395, 472, 539]. Многолетний опыт показывает, что соблюдение на рабочем месте максимально разрешенной концентрации Cr(VI) ведет к незначительному ухудшению здоровья. Существуют способы дальнейшего снижения этой величины [147]. В статье [347] дается представление о текущих тенденциях в хромировании, влияющих на развитие технологий декоративных покрытий.

Тонкими, до 500 нанометров, нитритными слоями пробуют заменить Cr(VI)-хроматирование и анодирование в качестве грунтовки перед лакированием многослойных металлических покрытий в авиации [4, 49]. Переход от Cr(VI)-хроматирования на Cr(III)-способы требует значительных затрат на техническое переоборудование и должен

планироваться на долгосрочной основе [5]. Использование ионообменников рекомендуется для очистки промывных вод чувствительных к загрязнениям электролитов, содержащих кроме Cr(III) еще соединения циркония и титана, [177]. Твердый хром возможно заменить электролитически осажденным тройным Co-W-Mo-сплавом [419].

1.3. Мегатренды

Под мегатрендами обозначают проблемы, решением которых в отдельных технологических областях ожидают особенно хорошие или быстрые результаты. По оценке различных комиссий, связанных с разработками и исследованиями в технических, экономических и экологических областях, усилия в разработках должны быть сосредоточены именно на этих направлениях.

1.3.1. Функциональные материалы

При оценке уже существующих и планируемых инноваций бросается в глаза, что это по большей части новые материалы, к применению которых эти инновации подталкивают [368]. Особые претензии, предъявляемые к свойствам или комбинации свойств металлов, заставляют изготавливать сплавы определенного состава, чью структуру можно модифицировать последующей термической обработкой [337] или пластической деформацией [386]. Особый интерес представляет платина и трехмерные изделия из графена, называемые графеновой губкой [489]. Специальными методами ищут месторождения так называемых „стратегических металлов“ - редких земель [537]. В качестве защиты от радиоактивного излучения хорошо зарекомендовал себя сплав медь-никель-вольфрам, являющийся заменой токсичному свинцу [538]. К связанным с материалами инновациям относятся проблемы дизайна, позволяющие оформлением обходиться без длинного письменного технического руководства [486].

1.3.2. Энергия, эффективность использования энергии

Особое значение имеет получение водорода, выделяющегося при производстве энергии из возобновляемого сырья и путем фотокатализа воды [23]. Расчеты показывают, что фотовольтаика будет в Швейцарии важнейшим источником энергии [24]. В пустынных ландшафтах Африки неожиданно эффективным является получение энергии из растительного масла ятрофа куркас [86]. Электрический ток вырабатывают в результате перепада

температуры с 50 до 140°C поступающей на колесо из гадолиниума горячей воды [250]. Проблема накопления ветровой энергии решается ее гидроаккумулятированием водохранилищами в Альпах [363]. Полимерный электролиз топливных элементов протекает в протонных мембранах в результате окислительно-восстановительных реакций [434].

CO₂, являющийся отходом при производстве тепла, пробуют использовать как каталитический газ или как сырье для электрохимического синтеза [180]. Энергетическую плотность ионных литиевых аккумуляторов возможно улучшить непосредственным включением электролитически осаждаемой дисперсионной серы в проводящую медную фольгу [228, 403]. В качестве сырья для дизельного топлива применяют промышленные отработанные газы, которые сначала ферментируют в алкоголь и, в конечном счете, в углеводороды [324].

Способами энергосбережения и эффективного использования энергии являются оптимизированная сушка лака в конвекционных печах [27], дозированная воздухоподача или циркуляция [133] и переработка тепла высокотемпературным тепловым насосом [155]. Отверждение УФ-лаков и трехмерных деталей возможно ультрафиолетовыми лучами ЛЭД-источника [362]. Энергию в лакокрасочных производствах всегда можно экономить выключая вентиляцию во время рабочих пауз [512, 513, 514].

Энергетический баланс гальванического производства можно оптимизировать программой сравнения поступающей и выходящей энергии [251], улучшать закрытием ванн в нерабочее время с одновременным уменьшением мощности вытяжки до 40% ее номинала [361, 364].

1.3.3. Нанотехника

В возрастающих объемах находят применения нанопокртия - благодаря своим каталитическим, антибактериальным и самоочищающим свойствам, способности отталкивать загрязнения [101, 102, 104]. Мезокристаллы, состоящие из нанокристаллов с развитой поверхностью, применяют для катализаторов, работающих под большой механической нагрузкой [65].

Гальванические дисперсионные покрытия с наноалмазами удваивают срок службы моторных цилиндров [77]. Наноструктурированные поверхности определенной геометрии и свойств возможно получить рядом электрохимических

способов как импульсным осаждением, анодированием и различными методами окислительного или восстановительного характера [104].

1.3.4. Дополнительные способы; промышленные способы снятия поверхностного слоя

Стремление к изготовлению деталей путем комбинации материалов взамен дорогих способов производства деталей из полуфабриката, всегда встречается с большим интересом, особенно для деталей с комплексной структурой и свойствами поверхности. Вследствие очень высокой производительности для этих целей постоянно пробуют приспособить новые методы. Такие технологии уже нашли применение в медицинской технике, авиации, электронике и, очевидно, с большим успехом, недаром их называют сменой парадигм [432].

Большое распространение получило лазерное спекание, как способ изготовления образцов методом быстрого прототипирования (Rapid Prototyping) а также как дополнительный способ производства [101, 308] деталей медицинской техники [321]. Аналогично со способом изготовления трехмерных деталей методом трехмерной печати струйным принтером [138, 470]. Монеты и плакаты всех видов изготавливают распылением металлического порошка в формы [52, 66].

Изготовление деталей осуществляется нанесением на поверхность основы слоя искусственного материала и его последующим расплавлением лазерным или электронным лучом [322]. Структура поверхности сканируется [471], при этом создание слоя регулируется САD, а его свойства - типом выбранного полимера [431]. Оправдывает себя применение титанового сплава, модифицированного углеродными нанотрубками [488, 508].

Электрохимический съем поверхности (ЕСМ) в щели от 0,05 до 1 миллиметра проводят в оптимальных условиях с наночистотой для постоянного удаления шлама [273, 402].

1.3.5. Переработка вторичного сырья

Несмотря на то, что вторичная переработка металлов относится к одному из важнейших мегатрендов, в этом обзорном периоде имеется относительно мало публикаций на эту тему. Так сообщают [44] о переработке в царсководочном растворе электронного лома, содержащего золото 585 пробы (585 г Au; 30 г Ag; 385 г Cu), при этом

экономичность можно улучшить извлечением металлической меди мембранным электролизом. При исследовании выщелачивания цинка из т.н. цинкового пепла горячего цинкования установили, что высокая концентрация кислоты повышает выход, в то время как повышенная температура не оказывает влияния [320, 341]. При переработке вторичного сырья огромную роль играет мембранный электролиз, однако существуют проблемы с фильтрацией, для чего были разработаны модули нового типа [382, 400]. Особый интерес представляют новые способы извлечения важных, так называемых редких земель вновь найденной руды [267]. Разрабатывают механические, физические и химические способы переработки все больше возвращаемого в оборот (в настоящее время 24 кг / человека) электронного лома [252]. Из отходов может извлекаться индий [339]. Для отделения от пластмасс существует оптический способ [309].

2. Применение гальванических и других покрытий

2.1. Автомобильная промышленность, ветряные установки

К важнейшим заданиям в автомобильном секторе относятся создание легких конструкций, в которых вес автомобиля уменьшают применением алюминия, специально обработанного магния [57, 496], искусственных материалов и покрытий. В итоге вес должен уменьшиться на 20-40% [18, 277, 282, 480, 509]. С этим связаны проблемы соединений, коррозии за счет образования локальных элементов, обработки поверхности различных материалов, вторичная переработка и совместный ремонт этих материалов [57, 115, 144, 184, 348, 353, 383а, 413, 499], а также их трудоемкая обработка, например стекловолокна на инструментах с полимерным покрытием [278].

Листы из различных материалов сохраняют все свои свойства в установках непрерывного действия с различными процессами, например, термообработкой, механическим упрочнением и т.д. [454]. Напыленное металлическое покрытие удлиняет срок службы инструментов для пластической деформации таких листов [495], а лакирование - форм для литья под давлением [496]. Для соединения различных материалов часто комбинируют механические способы и склеивание [453].

Соединение соответствующими клеями помогает рециклированию алюминиевой пены [62]. В зависимости от типа и нагрузки волокнистых

материалов применяют различные способы их ремонта [63]. Осаждением сплава ZnNi предотвращается водородная хрупкость, возникающая на облегченных винтах из высокопрочной стали при их покрытии цинком [75].

Способность пружин к высокой нагрузке возможно получить комбинацией холодной пластической деформации и термической обработки [193, 212, 385], а коррозионную стойкость - цинковым ламельным покрытием [390]. Для бамперов хорошо зарекомендовали себя двойные покрытия химическим никелем и твердым хромом [462].

Автомобили все больше оснащаются электроникой, например камерами, которыми заменяют зеркала заднего вида [292]. Комфорт увеличивают оснащением салона автомобиля светящимися пленками, наклеенными на различные поверхности [117]. Гальваническим серебрением внутренних поверхностей ЛЭД-светильников увеличивают их отражательную способность [125]. Маркетинг определения автомобильного цветового тренда удачен, если каждый производственный год в автоиндустрии имеет свою особенную цветовую окраску [280].

Двойные покрытия обеспечивают длительный срок работы ветряных установок, которые сложны в обслуживании и к которым предъявляют высокие требования коррозионной стойкости [127]. Для повышения энергоэффективности канал для выхлопных газов прокладывают непосредственно в цилиндр и изолируют высокотемпературной эмалью [131]. В электромобилях экономят аккумуляторы, а значит и вес, установкой многочисленных батарей, рассчитанных на короткие экстремальные нагрузки [329]. Около 5% общей энергии теряется в автомобилях за счет трения в подшипниках и уплотнениях; тонкое, нанесенное плазмой полимерное покрытие, сокращает эту величину до 1/6 [425].

Заключение проекта „дорога будущего“ сводится к тому, что дорожные осветительные стальные столбы с покрытием горячим цинком долговечнее алюминиевых столбов [55].

При нормированном простое установок, потери толщины до 2 мкм/год достигают нанесением защитного покрытия толщиной 70 мкм [428]. Имеются нормы испытаний в атмосфере солевого тумана, используемые в оффшорной промышленности, предусматривающие три продолжительности выдержки образцов до появления первых

признаком коррозии для трех различных продолжительностей коррозионной стойкости [295].

2.2. Машиностроение, спортивные устройства

Внутреннее лакирование подшипников должно быть устойчиво в пленке применяемого масла [42].

Многослойные покрытия, где базовым слоем является химический никель на который осаждают дисперсионные никелевые покрытия, делают поверхности устойчивыми к нагрузкам [19, 126]. Проблемы снижения прочности и выносливости, возникающие вследствие неравномерной обработки поверхности, решают электрополированием [230]. Срок службы форм для литья под давлением продлевают напылением цинка на внутренние поверхности [494].

В области спортивных товаров работают над проблемами селективной комбинации искусственных материалов для футбольных мячей [99]. На скользящие плоскости горных лыж из упрочненного волокнами полимера наносят полиэтиленовые покрытия плазмой при атмосферном давлении [232].

2.3. Электроника, электротехника, техника использования солнечной энергии

Селективное лакирование защищает отдельные электронные элементы от воздействия окружающей среды [518].

К особенно важным проблемам производства электроники будущего относятся тип и функциональная обработка поверхности соединений. Причиной тому является обусловленная программой „Индустрия 4,0“ сеть большого числа связующих центров и контактов, для чего важны их качество (и поверхностная обработка). Обширный обзор необходимых для этого типов гальванической обработки поверхности представлен в работе [227].

Электролитически осажденное дисперсионное золотое покрытие с корундом увеличивает срок службы контактов [7], так же как и золото с электролитически нанесенным защитным от потемнения покрытием [474, 475]. Различными добавками в медные электролиты регулируют осаждение меди в отверстиях печатных плат (слой основы, количество, форма) [159]. В области силовой электроники оценивается пригодность клея для точных соединений [89, 90]. Для соединения металлов с различными точками плавления осаждают комби-

нации слоев с веществами, кратковременно выделяющими необходимое тепло за счет протекания реакции [157]. Следствием возрастающих комбинаций органических материалов с неорганическими является изучение методов их соединений [158]. Способ покрытия поверхности химическим никелем и иммерсионным золотом (ENIG) находится в стадии дальнейшего развития [294].

Большое количество публикаций посвящено проблемам пайки, преимущественно в связи с запретом свинца для этих целей [60, 91, 160, 254, 517] и с его использованием при сварке [255].

В [204, 330] информируют о производстве печатных плат в различных странах, прогрессу в дизайне посвящены работы [205, 368]. Большое количество статей связано с удалением тонких пленок от контактных рамок (Leadframe) другим проблемам производства [253, 328, 331, 332, 367, 369, 396, 415, 418, 435], также использованию печатных плат и электронных систем [365, 366].

Гальванические способы получили признание в целом ряде медицинских направлений, таких как ортопедия, стоматология, сердечная хирургия [226, 416]. В качестве антибактериальных покрытий хорошо зарекомендовали себя сплав серебро-медь и различные оксидные слои, нанесенные вакуумным напылением в атмосфере [80, 103, 231, 318]. Исследования в растворе эндобиотика показывают, что осажденные NiAg и NiCu-покрытия применимы в стоматологии [30]. Дезинфекция хлором эффективна, если осуществляется электролитическим способом [45].

Каталитическими оксидными танталовыми и с биологически совмещаемыми ультратонкими защитными органическими газопроницаемыми покрытиями делают функциональными стены и протезы из титана [139, 417]. В электронных имплантатах эти покрытия перемещаются в диапазоне 55 нанометров [229].

3. Предварительная обработка

В предварительной обработке взаимосвязи являются важнейшими ускорителями развития. Это относится прежде всего к высокочистым поверхностям, чья электрическая проводимость ни в каком случае не должна быть ухудшена загрязнениями и от которой зависит оптимальная работа датчиков. С этим также связан сдвиг претензий на высокие степени чистоты поверхности от требований отсутствия тонких слоев загрязнений в сторону полного отсутствия частиц [438, 439,

531, 540]. Решениями являются комбинированные установки, совмещающие очистку в органических растворителях и водных растворах [112, 214, 313, 404, 456, 458], которые соответствуют производству [215] и интенсифицируют перекачкой раствора и ультразвуком [344].

При выборе технологий кроме технических и экономических предпосылок [373, 387, 406, 460] всегда руководствуются экологическими соображениями применения органических растворителей или средств очистки на водной основе [109, 216, 408, 455]. Практика однако показывает, что сегодня при выборе водных, органических, хлорсодержащих или бесхлорных очистителей большее внимание уделяется их техническим преимуществам [107].

3.1. Очистка, обезжиривание, травление

В области разработки водных очистителей имеется меньше новых составов, на первом плане стоит оптимизация очистки обслуживанием [108] и подводом дополнительной энергии для интенсификации процесса [405].

Для сложных изделий с закрытыми отверстиями и каналами эффективным способом является ультразвук с его кавитационным действием [491]. Если одновременно требуется высокая температура, тогда, при недостатке кислорода в обезжиривателе, добавляют окислитель, например хинон [105]. При ступенчатой очистке помогает промывка отверстий на первой, очистка поверхности на второй и удаление остатков воды на третьей ступени [376].

В случае одновременной обработки различных материалов, например в легких автомобильных конструкциях, на передний план выдвигается очистка углекислым газом в различных формах [110]. Если разговор идет об очистке только пластмассовых поверхностей, то в этом случае дешевле использование смеси вода - органический растворитель [70, 409]. Вследствии отсутствия отходов включаются модули очистки деталей углекислым газом непосредственно в производственную линию [220, 490]. Струйная обработка сухим льдом является все более используемым способом очистки медицинских имплантантов, т.к. он не изменяет массы поверхности и не оставляет на ней не удаляемых продуктов [314].

Атмосферная плазма используется для очистки крепко сцепленных с поверхностью загряз-

нений, например остатков разделительного средства при литье пластмасс под давлением [17, 345].

Очистку и обезжиривание пробуют, по возможности, интегрировать в общий процесс обработки, например в линии отжига при волочении проволоки [192, 389]. При травлении возможно одновременное повышение эффективности и сокращение времени процесса его проведением в форме струйной обработки и окунания [87, 145].

3.2. Механические способы, электрополирование

Особые интересы представляют очевидно струйная обработка поверхности [97, 217], обработка внутренних поверхностей труб специальными приспособлениями [2] и длинных, до 16 м, листовых конструкций в установках непрерывного действия [3]. Ровные поверхности получают струйной обработкой стеклянными шариками [67]. Оснащенные датчиками установки позволяют автоматическую струйную обработку деталей различных размеров и форм [492].

Сглаживание, полирование и удаление заусенцев производится в одном рабочем цикле на установках с нейлоновыми щетками [111, 114], где эта обработка поддерживается воздушным и потоком жидкости [113]. При обработке заусенцы могут так изменять свою форму, что они легко удаляются в процессе дальнейшей очистки [185, 346, 459].

Для очистки от заусенцев и полирования применяемых в медицине магниевых имплантантов рекомендовано вибрационное шлифование в специальной установке, учитывающей свойства этого металла [311, 376, 407]. Комбинированный с роботом-транспортёром способ обработки неподвижно закрепленных деталей в шлифовальной или полированной среде доказывает преимущества очистки от заусенцев длинных деталей в виде рельсов [312]. Пульсирующим пучком лазера в промышленном масштабе полируют и структурируют поверхности регулированием проводимости металла и лазерным импульсом [68, 310].

4. Электролитическое осаждение металлов

4.1. Основные положения, общие вопросы

Если оценивать относительно небольшое число публикаций, то очевидно не существует больших проблем с осаждением металлов, чьи решения стоят в ряду актуального тренда разработок.

Разработан способ нанесения проводящих полимерных покрытий, содержащих углеродные нанотрубки [15], и другой, для выравнивания пор и небольших лунок [106].

Для стабилизации анодов при производстве хлора заменяют графит на титановые аноды с покрытием рутением и оксидом титана [69, 502]. Оптимизируют состав и размеры свинцовых анодов для гальванотехники [316] ионоселективными мембранами предотвращают попадание нежелательных анионов, могущих реагировать с двухвалентным свинцом [420].

Экстремально высокие силы тока и поэтому толстые слои железа получают при одновременной механической полировке поверхности [187, 355]. При расчете силы тока учитываются неровности поверхности [423]. Оптимизация состава раствора и параметров процесса улучшает рассеивающую способность медных электролитов [188]. При осаждении в барабане ультразвук также улучшает рассеивающую способность [146]. Изучают регулирование свойств электрохимически осаждаемых дисперсионных покрытий [461] и влияние различного пульсирующего тока на свойства раствора [466]. В обзорных работах [6, 61, 100, 186, 221, 283, 349, 500] информируют о важнейших разработках последних годов и кульминационных моментах гальваники, а также проблемах управления в гальванических производствах [510].

4.2. Хром

Благодаря REACh можно видеть усилия сделать используемые сегодня способы по возможности продуктивнее. Например селективное твердое хромирование, при котором благодаря соответствующему устройству установки только определенные участки поверхности покрываются электролитом [503]. Хромовый электролит с высоким содержанием железа очищают от загрязнений в ионообменнике без потерей хрома разбавлением и используют регенерат для пополнения потерь на испарение [179]. В новом хромовом электролите на основе Cr(III) можно вследствие более высокого, по сравнению с Cr(VI)-электролитом, выхода по току покрывать белым хромом примерно в 3,5 раза большую поверхность [233, 463].

4.3. Медь, олово

Электролитически осажденная медь интересна прежде всего своими функциональными

свойствами; найдены условия бездефектного заполнения маленьких закрытых отверстий печатных плат тонкими медными слоями [222, 351, 411]. Изучено влияние загрязнений [421, 501]. Сравнительные исследования свинецсодержащей арматурной латуни с бессвинцовой показывают различия в степени устойчивости к истиранию [76].

Комбинация условий осаждения тонко- и грубозернистых оловянных покрытий уменьшает склонность к вискерообразованию и повышает общую эффективность процесса [464]. Добавка висмута предотвращает склеивание в барабане маленьких деталей, покрытых оловом [72], аналогично для равномерного распределения тепла в кокилях установок непрерывного литья заготовок [281].

4.4. Никель

Твердость и устойчивость к истиранию дисперсионных никелевых слоев с частицами карбида кремния можно повысить добавкой в электролит поверхностно-активных веществ [8]. Изучают влияния состава раствора и параметров процесса на осаждение никель-графеновых дисперсионных слоев [53, 189, 352]. Дисперсионные слои никеля с наноалмазами отличаются особо высокой твердостью и коррозионной стойкостью [235].

Добавка сахара в Ni-Co-электролит сдвигает равновесие в сторону кобальта и улучшает износостойкость и магнитные свойства [120], особенно если этот сплав осаждается из электролита на основе метансульфоновой кислоты [124]. Параметры электролита оказывают влияние на твердость и износостойкость никель-вольфрамовых слоев для контактов [123]. Разработан электролит для осаждения никель-молибденовых покрытий, обладающих высокой коррозионной стойкостью [234]. Стабильность раствора для электролитического осаждения Ni-P-сплава достигается периодическим дозированием гипофосфита и установкой величины pH [422]. Руководством, действующим в связи с никелевой аллергией, разрешается выделение никеля из Ni-Cr-покрытия не более 0,5 г/см² в течении 2 лет. Выполнение этого предписания зависит от состава никелевого электролита и возможно выполнить только при осаждении хрома из Cr(VI)-электролита [116].

4.5. Благородные металлы

Специальная добавка предотвращает иммерсионное осаждение золота при отсутствии то-

ка из электролитических растворов для покрытия контактов [11]. В бесцианистых тиосульфатных и ацетатных серебряных растворах осаждают нанослой требуемой толщины [73].

4.6. Цинк

Добавка экстракта табачного растения в слабощелочных цинковых электролитах должна повысить коррозионную стойкость и улучшить внешний вид покрытия [315]. Добавки аминокислот в щелочных бесцианистых электролитах улучшают почти все свойства раствора и покрытия [9]. Все большее значение благодаря возможности их хроматирования в Cr(III) приобретают сплавы цинк-никель [121, 224, 279]. Их тонкие слои анодируют в щелочном рас-

творе [10, 241]. А в их хлоридсодержащих растворах добавка содержащая молочную кислоту повышает низкую рассеивающую способность [74].

С пульсирующим током возрастает коррозионная стойкость сплавов цинк-железо [12]. Цинк-кобальтовые слои предотвращают опасность водородной хрупкости и на 25%, повышают усталостные свойства пружин [128].

Дисперсионные цинковые нанослои с корундовыми частицами осаждают в ацетат-содержащем растворе [13], эти покрытия особенно износостойчивы с углеродными нанотрубками [71].

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

ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЛЬВАНИКИ
НАСОСЫ ФИЛЬТРЫ НАГРЕВАТЕЛИ МЕШАЛКИ



ООО «ТД «Элма» Санкт-Петербург, пр. Просвещения 85
тел./факс: (812) 490-75-03; моб. тел.: (911) 921-48-02
www.td-elma.ru; info@td-elma.ru

ЭЛМА
торговый дом

УДК 621.357.7

Особенности оловянирования сложнопрофилированных деталей из алюминиевых сплавов

Салахова Р.К., Тихообразов А.Б.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, оловянирование, никелирование, адгезия, металлография, склерометрия

Предложено несколько технологических схем оловянирования деталей из деформируемого алюминиевого сплава, отличающиеся предварительной подготовкой поверхности детали под оловянирование. Представлены результаты визуально-оптического и металлографического исследования покрытий, а также оценки адгезионной прочности оловянного покрытия стандартными методами и методом склерометрии. На основании проведенных исследований выбрана оптимальная технологическая схема оловянирования сложнопрофилированных деталей из алюминиевых сплавов. Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.: Комплексная антикоррозионная защита, упрочняющие, износостойкие защитные и теплозащитные покрытия («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1, 2].

Tin-Plating of Shaped Parts Made of Aluminum Alloys

Salakhova R.K., Tikhoobrazov A.B.

Keywords: aluminum alloy, tin-plating, nickel plating, adhesion, intaglio, sclerometry

Several technological schemes of tin-plating of parts of wrought aluminum alloys, characterized by different pre-treatment were proposed. Results of the visual-optical and metallographic studies of coatings, as well as evaluating the adhesion strength of the tin coating by conventional methods and by sclerometry were presented. On the basis of studies optimal flowsheet of tin-plating of aluminum alloy was proposed. The work within the framework of an integrated research area 17.: Complex corrosion protection, reinforcement, wear protective and heat-protective coating ("Strategic directions of development of materials, technologies and their processing for the period till 2030") [1, 2]

Введение

В настоящее время, принимая во внимание возрастающие темпы роста научно-технического прогресса, активное использование радиоэлектронной аппаратуры и техники во всех областях жизнедеятельности, получение функциональных покрытий и сплавов со специальными свойствами на новых конструкционных материалах, является объектом особого интереса. Развитие и создание конструкционных материалов с принципиально улучшенным комплексом свойств, энергоэффективных и ресурсосберегающих технологий их переработки являются ключевым направлением для технологического прорыва во всех отраслях машиностроения. Многолетняя отечественная и зарубежная практика показывает, что более 80% инновационных разработок в ведущих отраслях промышленности и секторах экономики базируется на внедрении новых материалов и технологий их производства [2].

Несмотря на возрастающие перспективы использования в машиностроении полимерных композиционных материалов (ПКМ), доля материалов из металлов и сплавов остается преобладающей. Что касается алюминия, в авиации – это основной «летающий» металл. По прогнозам специалистов, «материальный облик» планера в перспективе будет определяться алюминиевой составляющей в 38% [3].

Поэтому в настоящее время сохраняется актуальность разработки новых технологий физико-химической обработки деталей из алюминиевых сплавов, в частности электрохимических способов осаждения функциональных и защитных покрытий. Процесс осаждения гальванических покрытий на алюминиевые сплавы связан с преодолением ряда специфических трудностей, обусловленных наличием на их поверхности естественной окисной пленки и сильно электроотрицательным значением потенциала алюминиевой основы, что приводит к контактному выделению металлов, имеющих более положительное значение потенциала и, соответственно, к низкому значению адгезионной прочности покрытия с основой [4]. Решение этой проблемы достигается специальными методами подготовки поверхности покрываемых изделий. Наиболее распространенными методами подготовки поверхности алюминиевых сплавов перед нанесением гальванических покрытий являются следующие: цинкатный [5]; анодирование в фосфорной кислоте [6]; предварительное электролитическое или химическое осаждение тонких никелевых [7,8] и латунных

покрытий. Для алюминиевых деталей авиационной техники в качестве защитных покрытий применяются разные виды неорганических неметаллических покрытий в сочетании с лакокрасочными покрытиями, а в качестве функциональных – износостойкие (никелевые, хромовые и пиролитические карбидохромовые покрытия [9, 10]). В электротехнических изделиях и радиоэлектронных элементах детали из алюминиевых сплавов в основном никелируются и оловянируются, в том числе иммерсионным способом [11, 12]. Покрытие оловом и его сплавами применяют из-за его коррозионной стойкости и легкой паяемости, а также высокой электропроводности [13]. Распространенность олова для защиты различных металлов и сплавов объясняется его очень хорошей смачивающей способностью и высоким сцеплением оловянных покрытий с подложкой, особенно из меди и её сплавов [14, 15], а также относительно низкой себестоимостью оловянного покрытия по сравнению с покрытиями из благородных металлов (серебрение, золочение, палладирование). Для обеспечения адгезионной прочной связи оловянного покрытия с алюминиевой основой необходимо, как уже отмечалось выше, провести предварительную электрохимическую обработку поверхности с формированием подслоя под олово.

Целью настоящей работы является обработка технологической схемы оловянирования деталей сложного профиля из деформируемого алюминиевого сплава, обеспечивающей адгезию комбинированного покрытия с основой.

Методика эксперимента

Оловянное покрытие осаждали на детали-зажимы, предназначенные для электроаппаратуры специального назначения. Деталь сложной конфигурации, имеются отверстия с резьбовыми поверхностями, в том числе глубокие отверстия-каналы. Материал изделия – алюминиевый сплав типа АК6ч. Подготовка поверхности деталей под оловянирование (лужение) была выполнена по стандартной технологической схеме подготовки алюминиевых сплавов под нанесение гальванических покрытий. Технологический процесс подготовки алюминиевых сплавов включает в себя выполнение следующих операций: хим. обезжиривание (время – 2 мин, температура – 50°C); травление в растворе едкого натра (время – 1 мин, температура – 50°C); осветление в азотной кислоте (время – 5 мин, температура – комнатная); промежуточные промывки в холодной и горячей дистиллированной воде. Хим. обезжиривание проводили в ультразвуковой установке «Град»

(модель 180-35), дополнительную пескоструйную обработку деталей – в пескоструйной камере с применением электрокорунда марки 25 А F100-F220 дисперсностью ~ 40 мкм.

При отработке способа предварительной подготовки поверхности деталей под оловянирование были опробованы несколько вариантов обработки, а также их сочетание. Контактное никелирование деталей проводили в двухкомпонентном растворе хлористого никеля и фосфорной кислоты при комнатной температуре, химическое никелирование в составе согласно ГОСТ 9.305-84, температура 85-95°C, объёмная плотность загрузки – не более 1,0 дм²/л, скорость осаждения 10 - 12 мкм/час. Осаждение оловянного покрытия выполняли в ванне сернокислого оловянирования с применением блескообразующих добавок Chemeta D-6B, D-6Vi, процесс ведется при комнатной температуре, скорость осаждения покрытия – 0,5 - 0,8 мкм/мин.

Микроскопические исследования покрытия проводили с помощью металлографического микроскопа Olympus GX-41 с цифровой фотокамерой Olympus SC30, шлифы были изготовлены на шлифовально-полировальном комплексе Struers (Дания).

Прочность сцепления оловянного покрытия с основой (адгезию) оценивали методами нагрева и нанесения сетки царапин согласно ГОСТ 9.302-88, а также склерометрическим способом на простейшем лабораторном скретч-тестере, принципиальная схема которого представлена на рис.1.

Индентор представляет собой алмазный конус, угол при вершине которого составляет 120°, а радиус скругления вершины равен 0,2 мм. Скорость перемещения индентора составляет 1 мм в секунду.

Результаты и их обсуждение

При отработке оптимального способа оловянирования деталей были опробованы различные технологические схемы, отличающиеся предварительной подготовкой алюминиевого сплава перед осаждением финишного оловянного покрытия. Виды обработки алюминиевых деталей, применяемые технологические операции и качество получаемого покрытия представлены в таблице. При этом режимы обезжиривания, травления и осветления деталей для всех схем были одинаковы.

Как видно из данных таблицы и представленных фотографий, оптимальной схемой оловя-

**Таблица 1. Технологические схемы оловянирования алюминиевых деталей
Table 1. Process of Tin Plating on Aluminum**

№ п/п	Вид обработки, режимы Type and regime of treatment	Качество покрытия (визуально-оптический контроль) Plate quality (visual inspection)
Схема/ Version 1	Оловянирование без подслоя (время -10 мин) Tin-plating without underlayer (10 min)	Покрытие матовое в виде пятен, отверстия не прокрыты, имеются участки с отслоениями, толщина покрытия не более 2-3 мкм. Dull coating, holes are not coated, blistered, thickness less than 2-3 μm
Схема/ Version 2	Пескоструйная обработка + оловянирование без подслоя (время -10 мин) Sand-blasting +tin without underlayer (10 min)	Покрытие равномерное, полублестящее, толщина покрытия 4-5 мкм, глубокое отверстие не покрыто (рис. 2 а). Semibright uniform coating 4-5 μm thick. Holes are coated (Fig.2 a).
Схема/ Version 3	Хим. никель (время - 10 мин) + оловянирование (время -10 мин) Electroless Ni (10 min)+tin (10 min)	Покрытие блестящее, в отверстиях матовое, имеются отслоения покрытия по резьбовой поверхности, толщина покрытия 5-7 мкм (рис. 2 б). Bright coating dull in holes, blistering on groves 5-7 μm (Fig. 2б)
Схема/ Version 4	Контактный никель (время - 2 мин) + хим. никель (время - 10 мин) + оловянирование (время -10 мин) Immersion Ni (2 min)+electroless Ni (10 min)+tin (10 min)	Покрытие блестящее, в отверстиях матовое, непокрытых участков и отслоений покрытия не наблюдается, толщина покрытия 5-7 мкм (рис.2 в). Bright coating, no blistering, dull coating in the holes 5-7 μm (Fig. 2 в)

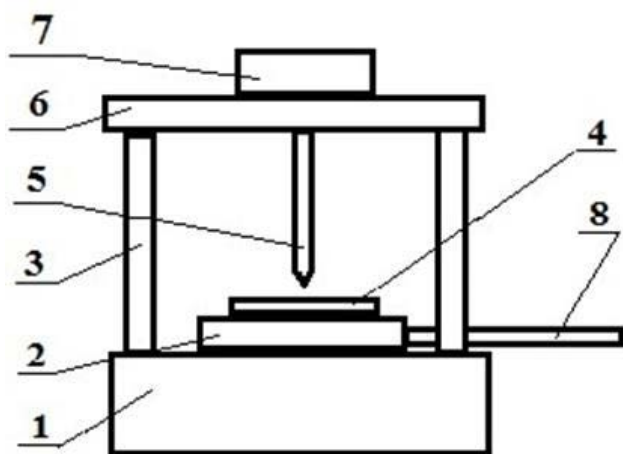


Рис. 1. Принципиальная схема скретч – тестера: 1. – неподвижная платформа, 2. – подвижная платформа, 3. – направляющие, 4. – образец, 5. – алмазный индентор, 6. – грузовая платформа, 7. – груз, 8. – механизм подачи

Fig.1. Principal design of scratch-tester: 1. – immovable plate; 2. – movable plate; 3. – plate guides; 4. – specimen; 5. – diamond indenter; 6. – platform; 7. – load; 8. – transporting mechanism

нирования сложнопрофилированных деталей из алюминиевых сплавов является схема 4, предполагающая предварительную подготовку поверхности под осаждение олова в виде осаждения комбинированного никелевого подслоя «контактный никель+хим. никель». Следует отметить, что пленка контактного (иммерсионного) никеля должна быть светлой и иметь прочное сцепление с поверхностью металла.

На рис.3 представлены результаты металлографического исследования оловянного покрытия, осажденного по схеме 4. Толщина комбинированного покрытия составила 7 мкм, при этом толщина никелевого подслоя – 2 мкм. Травление

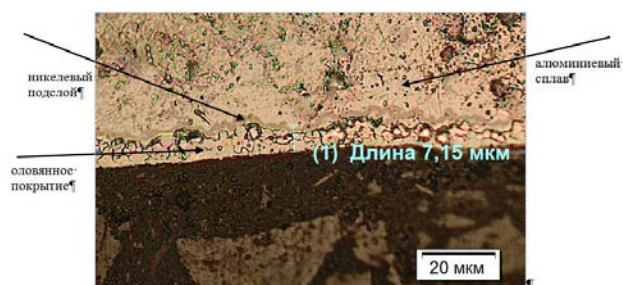


Рис. 3. Микрошлиф травленного оловянного покрытия с никелевым подслоем (схема 4)

Fig.3. Microphoto of microsection of etched tin-plated specimen (version 4)

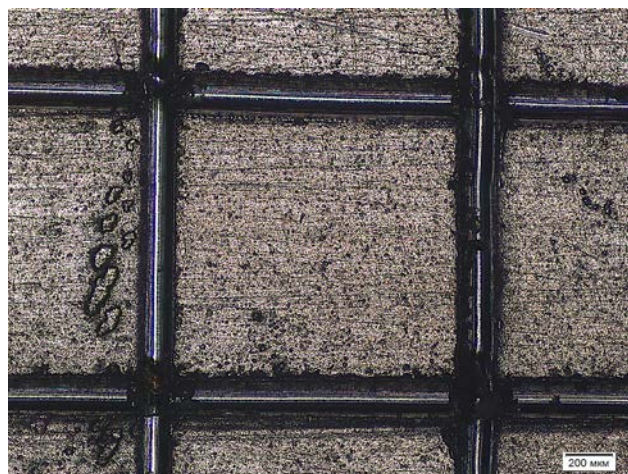


Рис. 4. Фото сетки царапин на поверхности оловянного покрытия

Fig. 4. Photo of scratched tin plated surface

поперечного шлифа проводили согласно ГОСТ 9.302-88 (приложение 6).

Результаты металлографического исследования свидетельствуют о прочной адгезионной связи покрытия с алюминиевой подложкой, де-

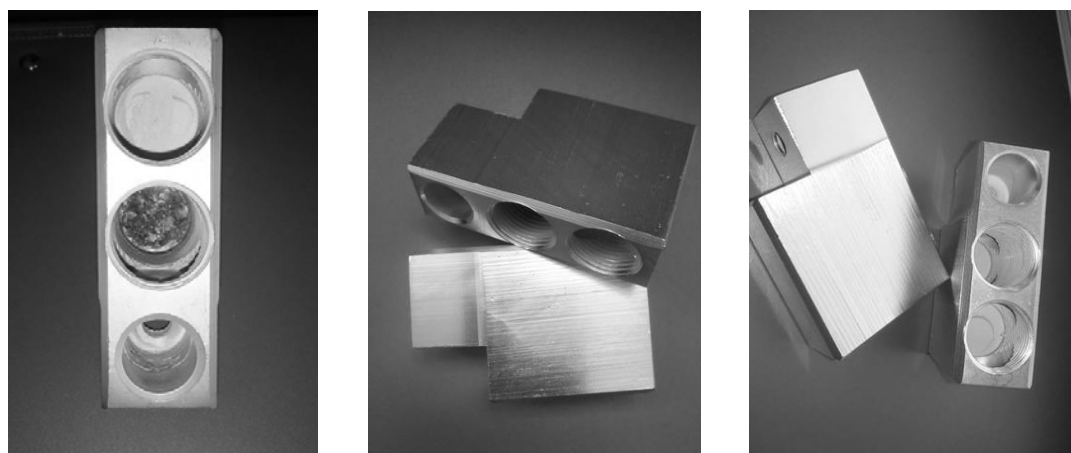


Рис. 2. Фотографии внешнего вида деталей после оловянирования по различным схемам осаждения покрытия: а. – схема 2; б. – схема 3; в. – схема 4.

Fig. 2. Photos of parts plated by tin in different way: а. – version 2; б. – version 3; в. – version 4

фектов на границе раздела «основа-покрытие» не обнаружено.

Оценка прочности сцепления оловянного покрытия с основой была проведена также стандартными методами нанесения сетки царапин и нагрева по ГОСТ 9.302-86. После нанесения рисок отслаивания покрытия между линиями и в сетке квадратов не обнаружено (рис. 4), после нагрева деталей с покрытием вздутий и отслоений покрытия также не наблюдалось.

Для визуализации адгезионной прочности двухслойного никелевого покрытия (контактный никель + хим. никель) к основе и к оловянному покрытию было проведено испытание покрытия на лабораторном скретч-тестере методом склерометрии (царапания) при нагрузке на индентор равной 1 Н (рис. 5).

Анализ фотоснимка, исследование морфологии дна бороздки позволяют предположить, что при данной нагрузке на индентор светлая полоса на фото является следом царапания конусного индентора по никелевому покрытию, а «мягкое» оловянное покрытие вдавливается в откосы бороздки. Видно, что отслоения никелевого покрытия от алюминиевой основы не наблюдается, обнаруженные в русле бороздки поперечные трещины являются, по-видимому, результатом когезионного разрушения никелевого покрытия. Границы бороздки с плоскостью покрытия достаточно ровные, надрывы оловянного покрытия и гребни навалов покрытия отсутствуют.

Заключение

Отработана технологическая схема оловянирования сложнопрофилированных деталей из деформируемого алюминиевого сплава. Выбран оптимальный способ предварительной обработки алюминиевого сплава, включающий операции контактного (иммерсионного) никелирования и химического никелирования.

Адгезия полученного оловянного покрытия соответствует требованию ГОСТ 9.301.-86.

Предложенная технологическая схема осаждения комбинированного покрытия «никель – олово» обеспечивает сплошность покрытия во всех труднодоступных местах, поэтому может быть рекомендована для оловянирования алюминиевых деталей сложной конфигурации.

Литература References

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их перера-



Рис. 5. Микрофотография склерометрической царапины покрытия «никель-олово»

Fig.5. Microphoto of sclerometric Ni-Sn scratch

ботки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*, 2012. №S. С. 7-17.

Kablov E.N. Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030 // *Aviation materials and technologies*. 2012. №S. P. 7-17.

2. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*, 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

Kablov E.N. Innovative developments of FSUE "VIAM" SSC RF for the implementation of "Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period until 2030" // *Aviation materials and technologies*. 2015. № 1 (34). P. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

3. Каблов Е.Н. Тенденции и ориентиры инновационного развития России: Сб. информационных материалов. 3-е изд. М.: ВИАМ. 2015. 720 с. Kablov E.N. Trends and guidelines for Russia's innovative development: Collection of information materials. 3 edition. M.: VIAM. 2015. 720 p.
4. Девяткина Т.И., Спасская М.М., Москвичев А.Н. и др. Анодное окисление алюминия и его сплавов для получения качественных гальванических покрытий // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 4 (1). С. 109-114. Devyatkina T.I., Spasskaya M.M., Moskvichev A.N. and others. Anodic oxidation of aluminum and its alloys to obtain high-quality electroplating // Bulletin of the University of Nizhny Novgorod named after N.I. Lobachevsky. 2013. № 4 (1). P. 109-114.
5. Насонова Д.И., Воробьева Т.Н. Осаждение на алюминий покрытий из пирофосфатного электролита меднения, содержащего наночастицы диоксида олова // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. № 2. С. 23. Nasonova D.I., Vorobyova T.N. Deposition on aluminum of coatings from pyrophosphate copper-plating electrolyte containing tin dioxide nanoparticles // Electroplating and surface treatment. 2012. № 2. P. 23.
6. Строгая Г.М., Симунова С.С., Юдина Т.Ф. Поверхностная модификация алюминиевого сплава перед химическим никелированием // Гальванотехника и обработка поверхности. 1996. № 4. С. 29. Strgoi G.M., Simunova S.S., Yudina T.F. Surface modification of the aluminum alloy before chemical nickel plating // Electroplating and surface treatment. 1996. № 4. P. 29.
7. Лукомский Ю.Я., Прияткин Г.М., Мулина Т.В., Ополовникова В.Р., Киселева В.Л., Кольчугин А.В., Носкова О.Л. Электролитическое осаждение металлов на алюминий и его сплавы // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 5. С. 1079-1087. Lukomsky Yu.Ya., Priatkin G.M., Mulina T.V., Opolovnikova V.R., Kiseleva V.L., Kolchugin A.V., Noskova O.L. Electrolytic deposition of metals on aluminum and its alloys // Advances in Chemistry. 1991. T. 60. Release 5. P. 1079-1087.
8. Виноградов С.С., Теркулова Ю.А., Курдюкова Е.А., Никифоров А.А. Износостойкое, антифрикционное и фреттингостойкое покрытие на основе Ni-B // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. № 1. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 21.02.17). DOI: [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2015-0-1-2-2](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-1-2-2).
9. Панарин А.В., Ильин В.А., Салахова Р.К., Смирнова Т.Б. Закономерности формирования микроструктуры, фазовый и химический состав пиролитических карбидохромовых покрытий // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. № 7. Ст. 06. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 21.02.17). DOI: [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2015-0-7-6-6](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2015-0-7-6-6).
10. Панарин А.В., Семенычев В.В., Салахова Р.К. Свойства титановых и алюминиевых сплавов с пиролитическим карбидохромовым покрытием // Технология легких сплавов. № 3. 2015. С. 131-137. Panarin A.V., Semenyichev V.V., Salakhova R.K. Properties of titanium and aluminum alloys with pyrolytic carbide chrome coating // Technology of light alloys. № 3. 2015. P. 131-137.
11. Медведев Г.И., Макрушин Н.А. Электроосаждение блестящих покрытий олова из сульфатных электролитов с органическими добавками // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2009. Т. 52. № 12. С. 61-65. Medvedev G.I., Makrushin N.A. Electrodeposition of shiny tin coatings from sulfate electrolytes with organic additives // Proceedings of higher educational institutions Series: Chemistry and Chemical Technology. 2009. T. 52. № 12. P. 61-65.
12. Медведев А., Шкундина С. Иммерсионное олово. Прошлое и будущее // Технологии в электронной промышленности. 2010. № 3 (39). С. 22-27. Medvedev A., Shkundina S. Immersion tin. Past and future // Technologies in the electronics industry. 2010. № 3 (39). С. 22-27.

13. Семенычев В.В., Салахова Р.К. Исследования электропроводности полуфабрикатов из алюминиевых сплавов, применяемых самолетостроению // Известия вузов. Авиационная техника. 2016. №1. С.137-140.

Semenichev VV, Salakhova R.K. Studies of electrical conductivity of semi-finished products from aluminum alloys, applied aircraft construction // Proceedings of universities. Aviation equipment. 2016. №1. P.137-140.

14. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А. и др. Гальванотехника. Справочник. М.: Металлургия. 1987. 736 с.

Azhogin F.F., Belenky M.A. and others. Electroplating. Directory. M.: Metallurgy. 1987. 736 p.

15. Березина Н., Зенин В., Кочергин В., Спиридонов Б. Исследование процесса электроосаждения и структуры покрытий сплавом олово-никель // Технологии в электронной промышленности. 2007. № 7 (19). С. 32-34.

Berezina N., Zenin V., Kochergin V., Spiridonov B. Investigation of the process of electrodeposition

and the structure of coatings with a tin-nickel alloy // Technologies in the electronics industry. 2007. № 7 (19). P. 32-34.

Сведения об авторах

Салахова Розалия Кабировна - кандидат технических наук, начальник сектора, Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов, г. Ульяновск, ул. Врача Михайлова, 34. Тел.: 8 (8422) 52-04-98. E-mail: lab2viam@mail.ru .

Тихообразов Андрей Борисович - ведущий инженер-технолог Тел.: 8 (8422) 52-04-98. E-mail: lab2viam@mail.ru.

Information about authors

Salakhova Rozalia Kabirovna - candidate of technical science, chief of sector USTC AIAM, Ulianovsk, Vrachy Mikhailova str., 34. Tel. 8 (8422) 52-04-98; e-mail: lab2viam@mail.ru .

Tikhoobrazov Andrey Borisovich - leading engineer Tel. 8 (8422) 52-04-98; e-mail: lab2viam@mail.ru.



ГРАНИТ-М

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ АВТООПЕРАТОРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ

ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ К НИМ

КОЛОКОЛЬНЫЕ И БАРАБАНЫЕ УСТАНОВКИ

ЗАПОРНАЯ АРМАТУРА И НАСОСЫ ДЛЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

ЁМКОСТНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ЛЮБЫХ ТИПОРАЗМЕРОВ

СИСТЕМЫ ВЕНТИЛЯЦИИ ПО ТЗ ЗАКАЗЧИКА

ПОЛИМЕРНЫЕ ЛИСТЫ И ТРУБЫ

Наш адрес:

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

Тамбовское представительство:

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



УДК 621.357.7

Катодный процесс при электроосаждении сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов с различными фосфоросодержащими компонентами

Бояринцева А.А., Цупак Т.Е.

Ключевые слова: электроосаждение; сплав никель-фосфор; гипофосфит натрия; фосфорноватистая кислота; фосфористая кислота; катодный процесс; реакция образования водорода

Рассмотрено влияние фосфоросодержащего компонента (гипофосфита натрия, фосфорноватистой и фосфористой кислот) на катодный процесс при электроосаждении сплава никель-фосфор.

Cathode Process in the Electrodeposition of Ni-P Alloy from Sulfate-glycinate-chloride Bath with Various Phosphorous-containing Components

Boyarintseva A.A., Tsupak T.E.

Key words: electrodeposition, Ni-P alloy, sodium hypophosphite, phosphoric acid, cathodic process, hydrogen formation reaction

Effect of phosphorous-containing components (sodium hypophosphite, phosphorous and phosphoric acids) on the electrodeposition of Ni-P alloys was studied. Maximum current efficiency for bath №1 reached 88% (Fig.1, curve 1). The chemical nature of phosphorous-donating component strongly effects P content in the alloy: maximum 4,05-4,5% (Fig.2, curves 1, 2). Phosphorous components shift the cathode potential in positive direction. It follows from partial polarization curves that phosphoric acid accelerates hydrogen ions discharge (Fig.5, curve 3) and sodium hypophosphite retards it (Fig.5, curve 1).

Введение

В работе [1] из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита в присутствии аминокислоты были получены никелевые покрытия при катодной плотности тока до 15 А/дм² и с выходом по току 75-80%. Интенсификация про-

цесса объяснена улучшенными буферными свойствами электролита и образованием комплексных соединений никеля с аминокислотой. Впоследствии был рассчитан ионный состав электролита [2], показавший, что он является сложным комплексным электролитом, содержащим

комплексные соединения никеля с сульфат-, хлорид-, глицинат-ионами.

Введение в сульфатно-глицинатно-хлоридный электролит гипофосфита натрия привело к получению сплава никель-фосфор с содержанием фосфора до 6,6 мас.% и выходом по току сплава 70-90% [3] с высокой микротвёрдостью после термообработки 7,5-8,5 ГПа [4].

В качестве донора фосфора кроме гипофосфита натрия можно применять фосфорноватистую H_3PO_2 и фосфористую H_3PO_3 кислоты.

Фосфоросодержащие компоненты образуют с никелем различные комплексы. Так в присутствии гипофосфита натрия и фосфорноватистой кислоты [5] в растворе присутствует $[NiH_2PO_2]^+$, $[Ni(H_2PO_2)_2]^0$ а также $[H_3PO_2]^0$ и $[H_2PO_2]^-$ [6]. В растворах с фосфористой кислотой – комплексы никеля $[NiH_2PO_3]^+$ [7]; $[NiHPO_3]^0$, $[Ni(H_2PO_3)_2]^-$ [8], а также $[H_3PO_3]^-$, $[H_2PO_3]^-$, $[HPO_3]^{2-}$ [6]. Таким образом, электролит для осаждения сплава никель-фосфор имеет более сложный состав, чем электролит никелирования с аминокислотой.

Целью данной работы явилось выявление влияния природы фосфоросодержащего компонента на катодный процесс при электроосаждении сплава Ni-P.

Методика эксперимента

Электроосаждение сплава никель-фосфор производили из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита следующего состава: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,5М; NH_2CH_2COOH – 0,2 М; HCl – 0,05 М; лаурилсульфат натрия – 0,05 г/л и сахарин – 2 г/л, с различными фосфоросодержащими компонентами, такими как $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ – 0,05 М (электролит №1); $H_3PO_2^-$ 0,04 М (электролит №2); $H_3PO_3^-$ 0,1 М (электролит №3). Значение pH электролитов варьировалось от 2,0 до 2,4 в зависимости от состава электролита, температура растворов составляла $50 \pm 1^\circ C$. Корректировку pH проводили после каждого электролиза с использованием pH метра «pH-METER-pH410». Температура растворов поддерживалась с помощью термостата LOIPLT-208.

Катодный выход по току исследовали гравиметрически с использованием электронных весов «НТР-80СЕ». Сплав Ni-P осаждали на медную основу, толщина покрытия составила 10 мкм. Содержание фосфора в сплаве Ni-P определяли фотометрическим методом с построением граду-

ировочного графика на фотоколориметре «Эко-тест 2020».

Процесс электроосаждения сплава никель-фосфор изучали снятием катодных потенциодинамических кривых на потенциостате Р-30 марки Elins в сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитах с различными фосфоросодержащими компонентами. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (+0,222 В) и пересчитывали на водородную шкалу. Скорость развёртки потенциала составляла 2 мВ/с. При получении суммарных поляризационных кривых выделения никеля и водорода, а также сплава и водорода катодом служил никелевый образец марки НП-2 с осажденным покрытием Ni или Ni-P (до 10 мкм), рабочая поверхность которого составляла 0,1 dm^2 ; анодом служила никелевая

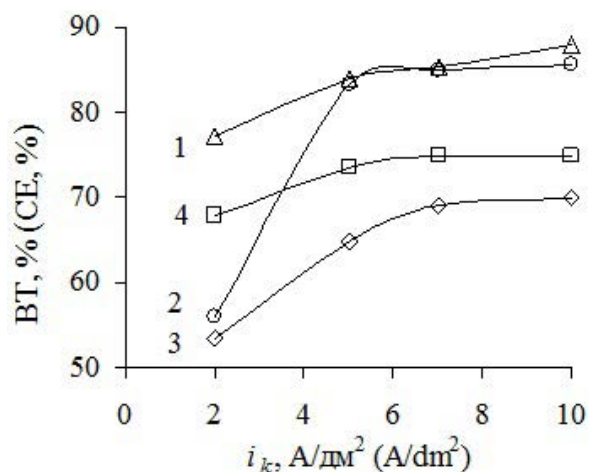


Рис. 1. Зависимость выхода по току никеля и сплава никель-фосфор от $i_k, A/dm^2$: 1. – электролит №1 с $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ – 0,05М; 2. – электролит №2 с $H_3PO_2^-$ – 0,04М; 3. – электролит №3 с $H_3PO_3^-$ – 0,1М; 4. – электролит никелирования

Fig.1. Effect of current density on cathode current efficiency; 1. – bath №1; 2. – bath №2; 3. – bath №3; 4. – Ni plating bath

пластина размером 0,2×0,15 dm^2 .

Результаты исследования

Показано, что в присутствии гипофосфита натрия (0,05 М) выход по току сплава

Ni-P, по сравнению с электролитами, содержащими фосфорноватистую и фосфористую кислоты, увеличился значительно при катодной плотности тока 2 A/dm^2 и составил примерно 78% (рис.1). Предположительно, это вызвано повышением зР в прикатодном слое электролита.

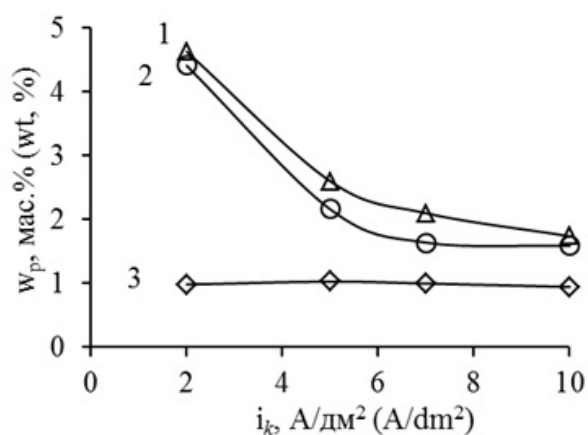


Рис. 2. Зависимость содержания фосфора в сплаве от i_k А/дм²: 1. – электролит №1 с $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,05\text{M}$; 2. – электролит №2 с $\text{H}_3\text{PO}_2 - 0,04\text{M}$; 3. – электролит №3 с $\text{H}_3\text{PO}_3 - 0,1\text{M}$

Fig.2. Effect of current density on phosphorous content in the deposits (wt %): 1. – bath №1; 2. – bath №2; 3. – bath №3

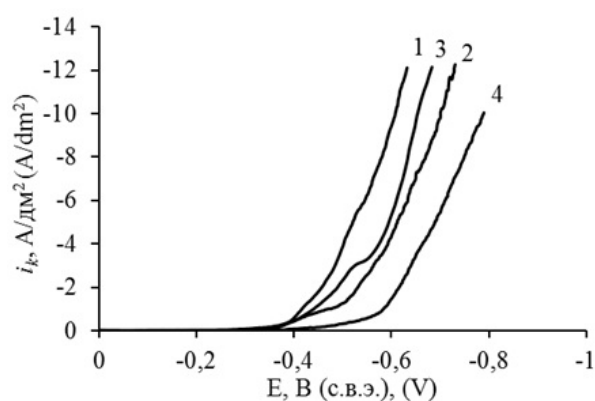


Рис. 3. Суммарные катодные поляризационные кривые в электролитах с различными фосфоросодержащими компонентами: 1. – электролит №1 с $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,05\text{M}$; 2. – электролит №2 с $\text{H}_3\text{PO}_2 - 0,04\text{M}$; 3. – электролит №3 с $\text{H}_3\text{PO}_3 - 0,1\text{M}$; 4. – электролит никелирования

Fig.3. Overall polarization curves for various baths: 1. – bath №1; 2. – bath №2; 3. – bath №3; 4. – Ni bath

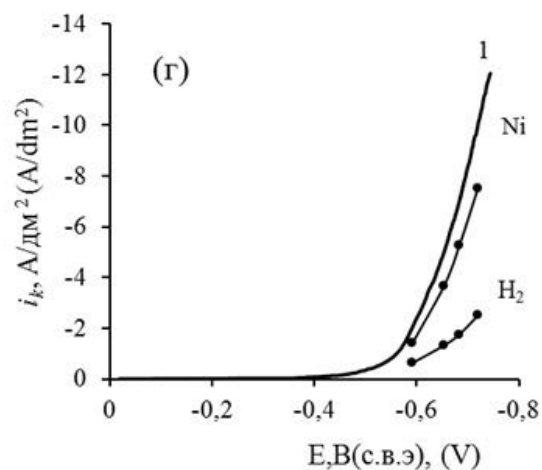
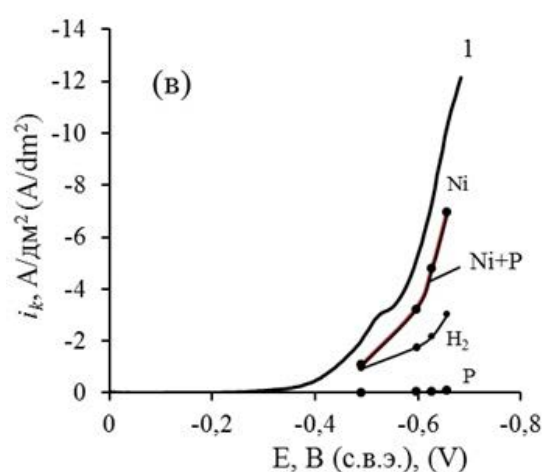
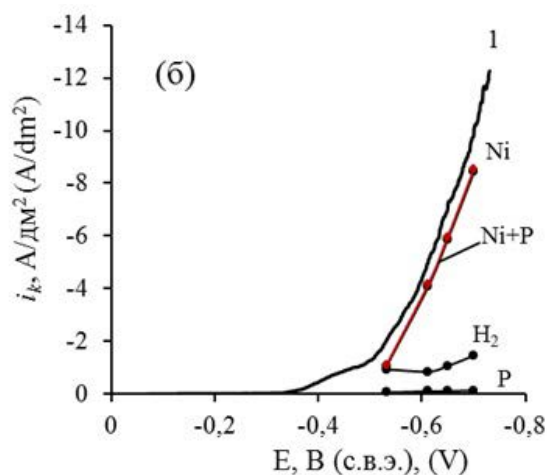
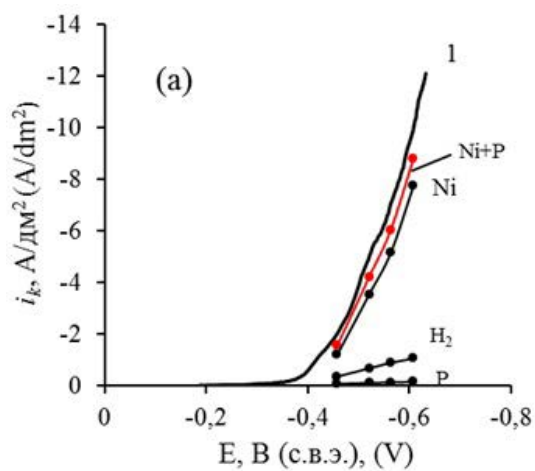


Рис. 4. Суммарные (кр.1) и парциальные поляризационные кривые выделения сплава, никеля, фосфора и водорода из электролитов: а) электролит №1с $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,05\text{M}$; б) электролит №2 с $\text{H}_3\text{PO}_2 - 0,04 \text{M}$; в) электролит №3 с $\text{H}_3\text{PO}_3 - 0,1 \text{M}$; г) электролит никелирования

Fig. 4. Overall (1) and partial polarization curves (a) bath №1; (б) bath №2; (в) bath №3; (г) Ni bath

Результаты исследований содержания фосфора в сплаве приведены на рис.2. Максимальное содержание фосфора соответствует сплаву, осаждённому из электролита с гипофосфитом натрия, и составляет 4,65 мас.%. Осадки сплава, полученные из электролита оптимального состава с фосфорноватистой кислотой 0,04М (электролит №2), имеют практически то же процентное содержание фосфора, как и для электролита №1 и отличаются на значения не более, чем на 0,5 мас.%. При замене гипофосфита натрия и фосфорноватистой кислоты на фосфористую кислоту понижение содержания фосфора в сплаве составило примерно 4 мас.% при катодной плотности 2 А/дм² (рис.2. кр 3).

Атанасиу И. и Вахидов Р.С. [9,10], считают, что из-за различной адсорбционной способности $H_3PO_2 > H_3PO_3$ происходит большее включение фосфора в катодный осадок из электролитов №1 и №2.

Различные фосфоросодержащие компоненты оказывают разное влияние на катодный процесс (рис.3).

Введение в электролит никелирования фосфоросодержащего компонента (гипофосфит натрия, фосфорноватистая кислота, фосфористая кислота) приводит к смещению суммарных катодных поляризационных кривых в область менее отрицательных значений потенциалов, то есть к деполяризации катодного процесса. По мнению Вахидова Р.С. [10] это связано с эффектом сплавообразования, приводящим к снижению эффек-

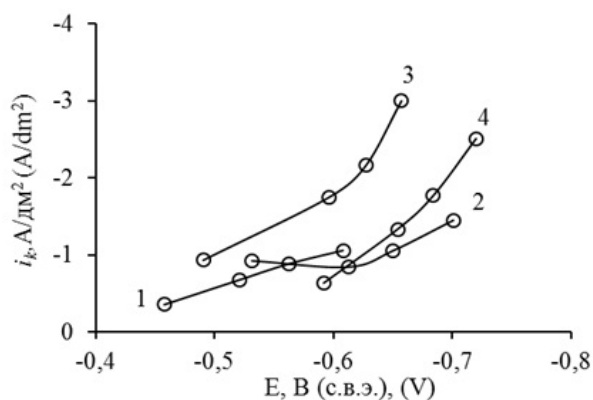


Рис. 5. Парциальные кривые выделения водорода: 1. — электролит №1 с $NaH_2PO_2 \cdot H_2O - 0,05M$; 2. — электролит №2 с $H_3PO_2 - 0,04M$; 3. — электролит №3 с $H_3PO_3 - 0,1M$; 4. — электролит никелирования

Fig.5. Partial polarization curves for hydrogen: 1. — bath №1; 2. — bath №2; 3. — bath №3; 4. — Ni bath

тивной энергии активации по сравнению с электроосаждением «чистого» никеля.

На основе полученных суммарных поляризационных кривых были построены парциальные кривые выделения сплава, никеля, фосфора и водорода. Анализ парциальных поляризационных кривых (рис.4) показал, что из-за очень низкого процентного содержания фосфора (от 4,65 до 0,9 мас.%) кривая выделения фосфора практически сливается с осью абсцисс, а кривые выделения сплава никель-фосфор и никеля совпадают.

Для более детального изучения процесса выделения водорода была построена зависимость, представленная на рис.5. Показано, что легче всего выделение водорода происходит в электролите, содержащем фосфористую кислоту (рис.5 кр.3), а труднее — в электролите №1 с гипофосфитом натрия (рис.5 кр.1). Предположительно, последнее связано с повышением рН прикатодного слоя в присутствии ионов Na^+ в электролите.

Заключение

Проведённые исследования показали, что лучше использовать гипофосфит натрия или фосфорноватистую кислоту в качестве фосфоросодержащей добавки, поскольку в присутствии этих компонентов выход по току сплава выше и катодный осадок содержит большее количество фосфора. Из электролита, содержащего фосфористую кислоту, получен сплав, содержащий не более 1 мас.% фосфора, выход по току существенно ниже, чем в присутствии двух других фосфоросодержащих компонентов. При снижении температуры электролита с фосфористой кислотой до комнатной наблюдается выпадение осадка. В [11] указывается на использование электролита с данной кислотой при температуре 80°C.

Литература

References

1. Цупак Т.Е. Исследование электроосаждения никеля и сплава никель-хром из сульфатно-хлоридных растворов в присутствии аминокислотной кислоты. Автореф.дисс...канд.технич. наук.М. МХТИ им. Д.И.Менделеева: -1964.-12с. Tsupak T.E. A study of Ni-Cr electrodeposition in the presense of glycine. Abstract of PhD thesis. M., 1964, 12 P.
2. Логинова О.Ю. Разработка сульфатно-глицидиантно-хлоридного электролита и условий

- электроосаждения сплава никель-фосфор. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.-2016-17с.
- Loginova O.Yu. Sulfate-glycine bath for Ni-P deposition. Abstract of PhD thesis. M., 2016, 17 P.
3. Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014; Т. XXII. №1. С.16-23.
- Petrushova O.Yu., Tsupak T.E. Electrodeposition of Ni-P Alloy from Sulfate-glycin-chloride Baths. Electroplating and Surface Treatment, 2014, V. XXII. №1; P. 16-23.
4. Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е., Крутских В.М., Жуликов В.В., Горюнов Г.Е. Некоторые физико-химические свойства сплава никель-фосфор, электроосаждённого из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015; Т. XXIII; №2. С.29-33.
- Petrushova O.Yu., Tsupak T.E., Krutskih V.M., Zhulikov V.V., Goryunov G.E. Some physico-chemical Characteristics of Nickel phosphorous Alloys Deposited from Sulfate-glycinate-chloride Baths. Electroplating and Surface Treatment, 2015, V. XXIII. №2; P. 29-33.
5. Медведков В.Н., Ерофеев Б.В. Комплексообразование в растворах Ni(II) и гипофосфита натрия // ДАН СССР. 1970. Т.191. №5. С.1106-1108.
- Medvedkov V.N., Erofeev B.V. Complexes formation in solutions containing Ni (II) and sodium hypophosphite. Trans. DAN USSR, 1970, S. 1106-1108.
6. Справочник химика. Т.3. М-Л: Химия. 1964. 1005 с.
- Chemists dictionary. V. 3, M-L.: Chimia, 1964. 1005 s.
7. Smith R.M., Martel A.E. Critical stability constants. V.4. Inorganic complexes. N-Y-L: Plenum Press. 1976. 256 p.
8. Луныцкас А.М. О фосфитах никеля и кобальта // Тр. АН Лит. ССР. 1965. Б4(43). С.97-103.
- Lunyatskas A.M. On Ni-Co phosphites. Trans. Lit. Academy. 1965. P. 97-103.
9. Atanasiu I., Calausaru A., Popescu M. Palarisarea Catodica in baile Pentru depunerea electrolitica a aliajelor de Nickel-Fosfor // Studii si Cercetari de Chimia. 1958, V 6, №4 – P.585-596.
10. Вахидов Р.С. Электроосаждение некоторых металлофосфорных сплавов: дисс. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. М., 1974. 41с.
- Vakhidov R.S. Electrodeposition of some metal-phosphorous alloys. Abstract of the thesis of doctor of chem. science, M., 1964, 12 P.
11. Bonino J.P., Pouderoux P., Rossignol C., Rousset A. Effect of Saccharin addition on the physico-chemical characteristics of deposits from electrolytic Nickel-Phosphorous Baths // Plating and Surface Finishing. 1994. V.10. P.68-71.

Сведения об авторах

Бояринцева Анастасия Александровна – студентка, кафедра Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д.9. E-mail: boyarintsevaa93@mail.ru

Цупак Татьяна Евгеньевна – д.т.н., профессор, e-mail: tsupak@mail.ru

Information about authors

Boyarintseva A.A. – student; Dept. of Technology of Inorganic Substances and Electrochemical Processes; Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; 125047, Moscow, Miusskaya Sq., 9; E-mail: boyarintsevaa93@mail.ru

Tsupak T.E. – professor, Dr. of Sci., e-mail: tsupak@mail.ru

УДК 621.357.7

Исследование влияния параметров импульсного реверсивного тока и состава раствора на рассеивающую способность электролита меднения

Косарев А.А., Калинин А.А., Ваграмян Т.А., Серов А.Н., Некрасова Н.Е., Кругликов С.С.

Ключевые слова: меднение, рассеивающая способность, реверсивный ток

Исследовано влияние параметров импульсного реверсного электролиза и специальных добавок на рассеивающую способность сернокислого электролита меднения по металлу и качество медных покрытий. Показано, что осаждение в реверсном режиме в присутствии добавок позволяет повысить рассеивающую способность электролита и блеск покрытий. По мере увеличения частоты совместное положительное влияние реверса тока и добавок усиливается. Возрастание анодной плотности тока способствует этому эффекту.

A Study of Parameters of Pulse Reserved Current and Bath Composition on the Throwing

Kosarev A.A., Kalinkina A.A., Vagramyan T.A., Serov A.N., Nekrasova N.E., Kruglikov S.S.

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

The effect of parameters of pulsed reverse electrolysis and special additives on the throwing power of copper sulphate electrolyte and the quality of copper coatings was studied (Fig. 1, 2, 4-6). It is shown that reverse plating with additives permits to increase the throwing power of the electrolyte and gloss of copper deposits. A relatively small effect produced by the use of reversed copper electrodeposition conditions in the absence of additives is apparently due to practically identical values of the slopes of cathodic and anodic polarization curves (Fig. 3). Contrary to that, in the presence of additives, the slope of the cathodic polarization curve increases as compared to the anodic curve, and a positive combined effect of the additives and the reversed current on the throwing power and quality of the specimens is manifested. This effect is most pronounced at a frequency of ~50 Hz, especially when the anode current density is increased.

Введение

Применение импульсного реверсированного тока может улучшать равномерность макрораспределения меди в сернокислых электролитах меднения [1], что является актуальной задачей в производстве компонентов электронных устройств. При обратном импульсе происходит частичное анодное растворение осажденной меди. В том случае, когда отношение скоростей растворения на выступающих участках и в углублениях превышает соответствующее отношение скоростей осаждения [2], реверсирование тока способствует повышению равномерности распределения медных осадков. Применение специальных добавок может дополнительно улучшить распределение толщины слоя меди при электроосаждении в реверсном режиме, обеспечивая получение гладких блестящих осадков.

В данной работе предпринята попытка улучшения рассеивающей способности сернокислого электролита меднения, используемого для металлизации печатных плат, и качества покрытий при использовании режимов импульсного реверсированного тока и выравнивающих добавок.

Методика экспериментов

Поскольку в литературе была показана возможность улучшения макрораспределения меди как в низкочастотном [1], так и в высокочастотном режимах осаждения [3], то для оценки влияния параметров импульсного реверсированного тока на качество покрытий и рассеивающую способность (РС) сернокислого электролита меднения использовали различные частоты реверса тока: от 0,6 до 50 Гц. Плотность тока прямого и обратного импульса составляла 1 А/дм². В случае несимметричного режима реверса анодную плотность тока увеличивали до 2 А/дм². В низкочастотном реверсе (<1Гц) длительность прямых (катодных) импульсов t_k составляла 1 с; длительность обратных (анодных) t_a – 0,6 с. При частотах реверса (~5, 10, 50 Гц) значения t_k составляли 200, 100, 20 мс соответственно, а t_a – 10, 5, 1 мс; соотношение t_k/t_a равно 20/1. Сравнительные эксперименты по определению РС и качества покрытий (блеска и шероховатости) в отсутствие реверса проводили

при постоянном токе плотностью 1 А/дм² в электролите с добавками и без них.

Для определения рассеивающей способности использовали ячейку Херинга-Блюма с внутренними размерами 500×25×50 мм. Конструкция ячейки позволяла перемещать анод по всей ее длине. Катоды представляли собой медные пластины с площадью рабочей поверхности одного катода 7,5 см². Анод состоял из медных пластин с суммарной площадью рабочей поверхности 37,5 см².

Оценку рассеивающей способности проводили методом Херинга-Блюма по соотношению привесов осадков меди на ближнем (m_b) и дальнем катодах (m_d). Количество осажденной меди определяли взвешиванием катодов до и после электролиза. Расчет рассеивающей способности проводили по формуле:

$$PC = \frac{K - \frac{m_b}{m_d}}{K} \cdot 100\%$$

где К – отношение расстояний между ближним и дальним катодами, равное 4;

$\frac{m_b}{m_d}$ – отношение привесов на соответствующих катодах.

Для сравнения макрораспределения меди в условиях метода Херинга-Блюма с рекомендуемым в ГОСТ 9.309-86 рассеивающую способность электролита меднения с добавками и без них определяли при постоянном токе 1 А/дм² с помощью целевой ячейки Молера с пятисекционным разборным катодом. Ширина одной катодной секции составляла 1,7 см; расстояние между катодом и перегородкой – 4,25 см. Расчет рассеивающей способности по Молеру проводили по формуле:

$$PC_n = \left(1 - \frac{\sum |b_n|}{3.185} \right) \cdot 100\%$$

где $b = \Delta m_n / m_{cp}$ – отношение среднего привеса Δm_n к средней массе m_{cp} секции катода.

Подготовку катодов проводили следующим образом: полировали на полировальном станке МР-2 (L. H. Testing Instruments Co., Ltd., КНР); обезжировали венской известью; активировали в 10% растворе серной кислоты. Аноды травили в 30% азотной кислоте в течение 10 секунд и активировали в 10% растворе серной кислоты.

Для приготовления электролитов использовали сульфат меди квалификации «ч» и серную

Таблица 1 Составы электролитов
Table 1. Composition of baths

Компоненты электролитов Bath components	Концентрация в электролитах Concentration in the baths	
	№ 1	№ 2
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, g/l	60	60
H_2SO_4 , g/l	230	230
NaCl, mg/l	-	120
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, г/л	-	0,5
Cupracid TP Leveller, ml/l	-	20
Cupracid Brightener, ml/l	-	2

кислоту («хч»), а также выравнивающие и блескообразующие добавки на основе ПАВ (Cupracid TP Leveller; Cupracid Brightener). Составы растворов приведены в таблице 1.

Осаждение при постоянном токе и в импульсных режимах проводили с помощью потенциостата IPC – Pro MF (НПФ «Вольта», Россия). Контроль характера и параметров импульсов тока осуществляли с помощью осциллографа С1-112М (ЗАО «ПрофКИП», РФ).

Для оценки влияния состава используемых растворов на распределение меди снимали катодные поляризационные кривые с помощью потенциостата IPC-Pro MF в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 2мВ/с.

Морфологию поверхности образцов изучали с помощью металлографического микроскопа Метам РВ-21-2 (АО «ЛОМО», РФ) при кратности увеличения 300. Блеск образцов определяли фотоэлектрическим способом при помощи блескомера Elcometer 480 (Elcometer, Англия). Угол между осью падающего луча и перпендикуляром к испытываемой поверхности (угол освещения) составлял 20°, 60° и 85°. Величина блеска определялась интенсивностью светового пучка, отраженного от поверхности образца под углом наблюдения, равным углу освещения. Измерения проводили по 5 раз в разных положениях прибора на поверхности образца. Если измеренные величины блеска превышали 70 единиц блеска при угле освещения/наблюдения 60°, то сравнение покрытий по степени блеска проводилось при угле 20°.

Шероховатость (R_a) определяли при помощи профилометра SJ-310 (Mitotoyo, Япония) по 5 измерениям на различных участках катода.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Электроосаждение меди в реверсированном режиме в ячейке Херинга-Блюма позволяет несколько повысить рассеивающую способность электролита без добавок по сравнению с наблюдаемой при осаждении на постоянном токе – 21 % (рис. 1). При этом величина РС при частотах реверса ~0,6, 10 и 50 Гц практически одинакова и составляет 25–26 %, то есть не увеличивается далее по мере возрастания частоты. Покрытия из электролита без добавок получались визуально

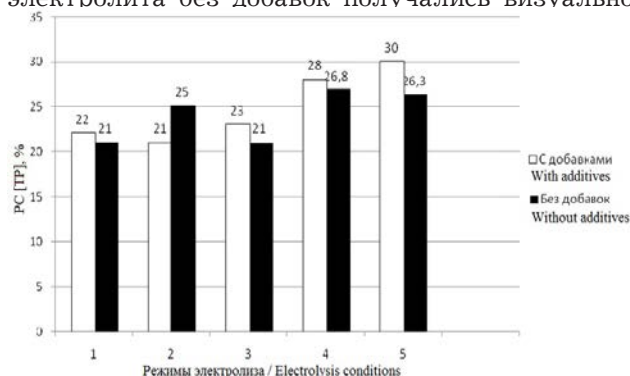


Рис. 1. Рассеивающая способность электролита меднения с добавками и без них при постоянном токе (1) и в импульсных режимах (2-5): 2 - $t_k = 1\text{с}$, $t_a = 0,6\text{с}$; <1 Гц; 3 - $t_k = 200\text{мс}$, $t_a = 10\text{мс}$; ~5 Гц; 4 - $t_k = 100\text{мс}$, $t_a = 5\text{мс}$; ~10 Гц; 5 - $t_k = 20\text{мс}$, $t_a = 1\text{мс}$; ~50 Гц; $i_k = 1\text{А/дм}^2$, $i_a = 1\text{А/дм}^2$

Fig. 1. Values of throwing power of copper electrolyte with additives and without them obtained at direct current (1) and at pulse reverse current (2-5): 2 - $t_k = 1\text{с}$, $t_a = 0,6\text{с}$; <1 Гц; 3 - $t_k = 200\text{мс}$, $t_a = 10\text{мс}$; ~5 Гц; 4 - $t_k = 100\text{мс}$, $t_a = 5\text{мс}$; ~10 Гц; 5 - $t_k = 20\text{мс}$, $t_a = 1\text{мс}$; ~50 Гц; $i_k = 1\text{А/дм}^2$, $i_a = 1\text{А/дм}^2$

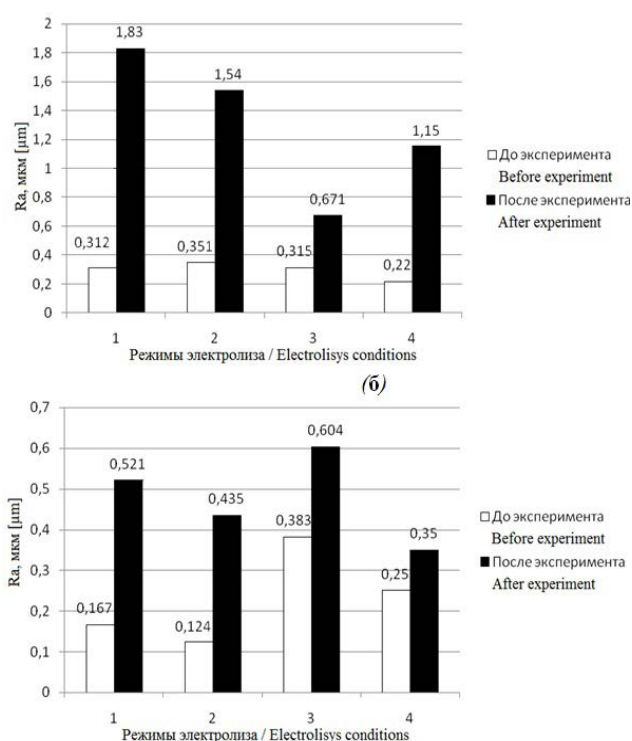


Рис. 2. Шероховатость R_a образцов, полученных из электролита без добавок, мкм:
(а) – на ближнем катоде, (б) – на дальнем катоде: 1 – ~5 Гц; 2 – ~10 Гц; 3 – ~50 Гц; 4 – постоянный ток.
Fig. 2. Roughness of specimens obtained from copper electrolyte without additives: (a) – nearest cathode, (b) – distant cathode: 1 – ~5 Гц; 2 – ~10 Гц; 3 – ~50 Гц; 4 – direct current

матовыми; измеренная степень блеска при угле освещения 60° составляла не более 10 единиц. Шероховатость образцов (R_a), полученных при постоянном токе, равно как и при частотах реверса тока ~5 и 10 Гц, после осаждения увеличивается практически в 5-6 раз на ближнем катоде. На дальнем катоде, напротив, величина R_a в этих режимах возрастает лишь в 1,5-3 раза (рис. 2). В высокочастотном режиме при ~50 Гц наблюдается относительно небольшое увеличение шероховатости в 1,5-2 раза как на ближнем, так и на дальнем катодах. Таким образом, высокочастотный реверсный режим осаждения даже без добавок позволяет избежать существенного увеличения шероховатости микрорельефа осадков меди на участках с повышенными локальными значениями плотности тока по сравнению с низкочастотным и при постоянном токе. Однако значительного эффекта возрастания рассеивающей способности при использовании одного только реверсирования тока обнаружить не удалось. Поскольку электро-

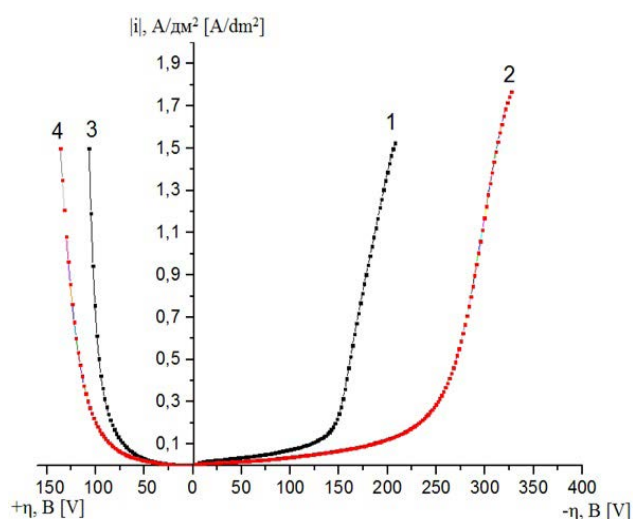


Рис. 3. Катодные(1,2) и анодные (3,4) потенциодинамические кривые со скоростью 2 мВ/с: 1, 3 – электролит без добавок, $(dE/di)_{кат} = 3,74 \text{ В} \cdot \text{см}^2/\text{А}$; $(dE/di)_{ан} = 3,03 \text{ В} \cdot \text{см}^2/\text{А}$ ($i=0,5 \text{ А/дм}^2$); 2, 4 – электролит с добавками, $(dE/di)_{кат} = 6,5 \text{ В} \cdot \text{см}^2/\text{А}$; $(dE/di)_{ан} = 3,46 \text{ В} \cdot \text{см}^2/\text{А}$ ($i=0,5 \text{ А/дм}^2$)
Fig. 3. Cathodic (1,2) and anodic (3,4) polarization curves (2 мВ/сек): 1,3 – copper electrolyte without additives, $(dE/di)_{кат} = 3,74 \text{ В} \cdot \text{см}^2/\text{А}$; $(dE/di)_{ан} = 3,03 \text{ В} \cdot \text{см}^2/\text{А}$ ($i=0,5 \text{ А/дм}^2$), 2,4 – copper electrolyte with additives, $(dE/di)_{кат} = 6,5 \text{ В} \cdot \text{см}^2/\text{А}$; $(dE/di)_{ан} = 3,46 \text{ В} \cdot \text{см}^2/\text{А}$ ($i=0,5 \text{ А/дм}^2$)

осаждение меди осуществляли в одной и той же ячейке с фиксированными параметрами, по соотношению значений поляризуемости dE/di для катодного и анодного направления тока можно судить о характере и степени влияния реверсных режимов на равномерность распределения осадков [2]. По данным потенциодинамических измерений (рис. 3), величины dE/di для катодной и анодной поляризационных кривых при средней рабочей плотности тока $|i| 0,5 \text{ А/дм}^2$ в электролите без добавок близки по значению: 3,74 и 3,03 $\text{В} \cdot \text{см}^2/\text{А}$ соответственно. Этот факт объясняет небольшой эффект от использования реверсных режимов электроосаждения на рассеивающую способность используемого электролита меднения.

Как видно из катодных потенциодинамических кривых (рис. 3), в результате введения добавок величина катодной поляризации значительно увеличивается – смещение потенциалов выделения меди составляет около 200 мВ. Поскольку в работе [4] при введении в электролит меднения с высокой концентрацией серной кислоты незначительного количества добавок Cupracid TP Leveller и Cupracid Brightener электропроводность рас-

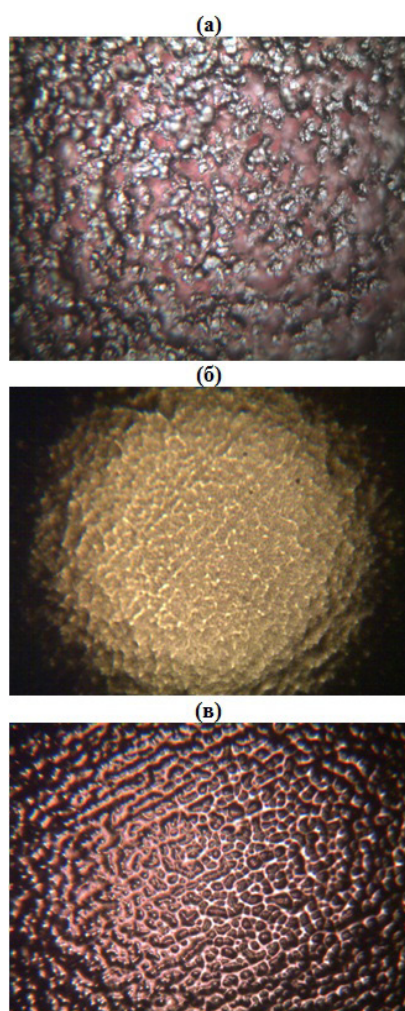


Рис. 4. Микрофотографии рельефа поверхности ближнего катода ($\times 300$):

(а) - при постоянном токе из электролита без добавок;
(б) - при постоянном токе из электролита с добавками;
(в) - при частоте реверса тока 50 Гц.

Fig. 4. Microphotography of surface geometry of nearest cathode ($\times 300$): (a) - from copper electrolyte without additives at direct current; (б) - from copper electrolyte with additives at direct current; (в) - from copper electrolyte with additives at reverse current (~ 50 Гц)

твора практически не изменялась, то в условиях одних и тех же геометрических параметров ячейки в первом приближении влияние добавок на рассеивающую способность может быть оценено по величине поляризуемости. Значение dE/di при средней катодной плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ в присутствии добавок возрастает до $6,5 \text{ В}\cdot\text{см}^2/\text{А}$, причем поляризуемость для анодного направления тока меньше: $3,46 \text{ В}\cdot\text{см}^2/\text{А}$ (рис. 3). Таким образом, применение добавок при средней плотности тока около $0,5 \text{ А/см}^2$, а также реверсирования тока позволяет ожидать увеличения рассеивающей

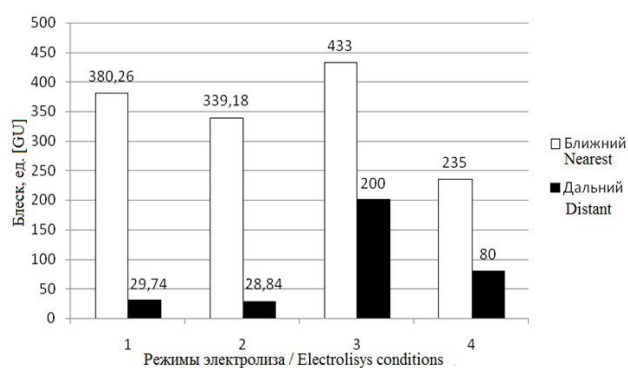


Рис. 5. Блеск образцов, полученных из электролита с добавками при постоянном токе (4) и различных частотах реверса (при угле определения 20°):

1 - ~ 5 Гц; 2 - ~ 10 Гц; 3 - ~ 50 Гц

Fig. 5. Brightness of specimens obtained from copper electrolyte with additives at direct current (4) and different frequency of reverse current (blaze angle 20°):

1 - ~ 5 Гц; 2 - ~ 10 Гц; 3 - ~ 50 Гц

способности электролита и улучшения качества покрытий. Действительно, на микрофотографиях рельефа поверхности медных покрытий видно, что в присутствии добавок осадки становятся более гладкими и мелкозернистыми (рис. 4), причем в целом это наблюдается для всех исследованных режимов. Однако при постоянном токе выравнивающие добавки практически не оказывают влияние на рассеивающую способность по Херингу-Блюму: как в присутствии добавок, так и без них величина РС не превышает 22 % (рис. 1). При частоте реверса $\sim 0,6$ Гц рассеивающая способность в присутствии добавок даже несколько понижается до 21 %. Но по мере возрастания частоты реверса до ~ 10 и далее до ~ 50 Гц величина РС увеличивается уже до 28-30 %. Приведенные выше данные относятся к симметричному реверсному режиму при плотности тока прямого и обратного импульса 1 А/дм^2 . При увеличении плотности тока обратного импульса до 2 А/дм^2 рассеивающая способность электролита в присутствии добавок существенно возрастает до 37 %, что почти в 2 раза выше, чем при постоянном токе. Этот факт показывает возможность усиления положительного эффекта высокочастотного реверса тока и добавок на распределение меди.

Для сравнительной оценки равномерности макрораспределения меди в ячейке Херинга-Блюма с рекомендуемой в ГОСТ 9.309-86 провели определение рассеивающей способности электро-

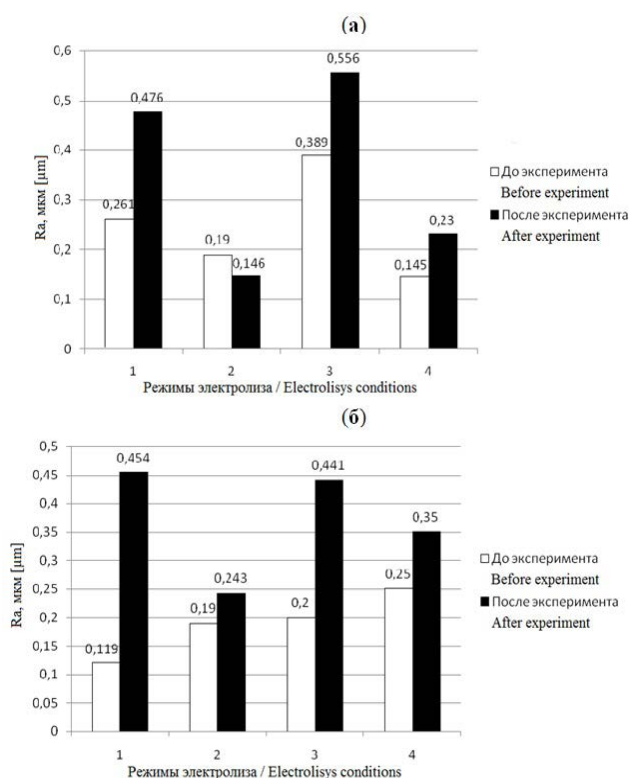


Рис. 6. Шероховатость R_a образцов, полученных из электролита с добавками, мкм: (а) – на ближнем катоде, (б) – на дальнем катоде. 1 – ~5 Гц; 2 – ~10 Гц; 3 – ~50 Гц; 4 – постоянный ток.

Fig. 6. Roughness of specimens obtained from copper electrolyte with additives, micron: (a) – nearest cathode, (b) – distant cathode. 1 – ~5 Гц; 2 – ~10 Гц; 3 – ~50 Гц; 4 – direct current

лита меди с добавками и без них в ячейке Молера. Рассеивающая способность электролита по Молеру РСМ при постоянном токе 1 А/дм² составила 61 %, в присутствии добавок увеличилась до 73 %. Таким образом, применение добавок действительно может улучшать распределение меди и качество покрытий.

Во всех использованных режимах осаждения в присутствии добавок покрытия получают визуально блестящими. Наибольшие величины блеска получены для образцов покрытий, осажденных при частотах ~5, 10 и 50 Гц – до 300-400 единиц (рис. 5). Вместе с тем, при частоте ~50 Гц величины блеска на ближнем и дальнем катодах сопоставимы по порядку величины (433 и 200 единиц соответственно), а при ~5 и 10 Гц степень блеска дальнего катода уменьшается на порядок по сравнению с ближним. Таким образом, наибольшее положительное совместное влияние добавок и реверсного режима тока на величину рассеива-

ющей способности и блеска проявляется при достаточно больших частотах: около 50 Гц.

Величина шероховатости в присутствии добавок при частоте реверса тока ~50 Гц незначительно увеличивается: в 1,5-2 раза по сравнению с исходной (рис. 6). Аналогичная картина наблюдалась и в случае реверсированного осаждения при этой частоте без использования добавок. Следовательно, электролиз в высокочастотном режиме при ~50 Гц даже без добавок оказывает положительное влияние на шероховатость получаемых покрытий.

Во всех остальных использованных режимах эффект от применения добавок очевиден: перепад шероховатости образцов до и после электролиза в значительной степени снижается (рис. 6), причем становится приблизительно одинаковым как на ближнем, так и на дальнем катодах. Так, величина R_a при осаждении покрытий на постоянном токе увеличивается не более чем в 1,5 раза. При частоте реверса ~5 Гц R_a возрастает в 2-3,5 раза. При частоте ~10 Гц шероховатость поверхности практически не изменяется по сравнению с исходной.

Заклучение

Относительно небольшой эффект от использования реверсных режимов электроосаждения меди в отсутствие добавок, по-видимому, обусловлен практически одинаковыми величинами поляризуемости для катодного и анодного направления тока. Напротив, в присутствии добавок наклон поляризационной кривой увеличивается по сравнению с анодной, и проявляется положительное совместное влияние добавок и реверсного режима тока на величину рассеивающей способности и качества образцов. В наибольшей степени этот эффект проявляется при частоте ~50 Гц, особенно при увеличении анодной плотности тока.

Литература References

1. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Левин Г.Г. О влиянии параметров низкочастотного реверсивного тока на равномерность распределения осадков меди в сернокислом электролите с выравнивающей добавкой // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. № 4. С.25-29.

Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Levin G.G. On the effect of low-frequency pulse reverse current on the distribution of copper deposited from sulfate bath with leveling additive // *Electroplating & Surface treatment*. 2015. V. 23. № 4. P. 25-29.

2. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е. Прогнозирование влияния реверса тока на распределение металла на катодной поверхности. // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2015. Т. 23. № 1. С. 34-38.

Kruglikov S.S., Nekrasova N.E. Theoretical evaluation of the effects of PR current on metal distribution on the cathode surface // *Electroplating & Surface treatment*. 2015. V. 23. № 1. P. 34-38.

3. Медведев А. Импульсная металлизация печатных плат // *Технологии в электронной промышленности*. 2005. № 3. С. 68-70.

Medvedev A.M. Pulse plating of PCBs // *Technology in the electronics industry*. 2005. № 3. P. 68-70.

4. Кругликов С.С., Космодамианская Л.В., Кравченко Д.В., Одинокова И.В. Рассеивающая способность электролитов меднения с высокой концентрацией серной кислоты // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2015. № 3. С.35-39.

Kruglikov S.S., Kosmodamianskaya L.V., Kravchenko D.V. Odinkova I.V. Throwing power of copper plating solutions with high concentration of sulfuric acid // *Electroplating & Surface treatment*. 2015. V. 23. № 3. P. 35-39.

Сведения об авторах:

Косарев Александр Александрович

– аспирант, кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии, РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., д.9., тел. 8(499)978-94-51, e-mail: alex_221_93@mail.ru .

Калинкина Анна Анатольевна - к.х.н., заведующая лабораторией, тел. 8(499)978-94-51, e-mail: aakalinkina@mail.ru

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

Серов Александр Николаевич - главный технолог, к.х.н., АО «Евроэкопласт», тел. 8(495)308-00-46, e-mail: galvanogroup@gmail.ru

Некрасова Наталия Евгеньевна - доцент, к.т.н., кафедра физической химии, РХТУ им.Д.И.Менделеева, тел. 8(499)978-61-84, e-mail: majerre@mail.ru

Кругликов Сергей Сергеевич - профессор, д.х.н., кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., д.9., e-mail: skruglikov@mail.ru.

Information about authors

Kosarev Alexander - postgraduate, Dept. «Innovative materials and corrosion protection», Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miuskaya sqv. 9, tel. 8(499)978-94-51, e-mail: alex_221_93@mail.ru.

Kalinkina Anna - candidate of chemical science, head of the laboratory; tel. 8(499)978-94-51, e-mail: aakalinkina@mail.ru

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

Serov Alexander - chief technologist, candidate of chemical science, AO Evroekoplast, tel. 8(495)308-00-46, e-mail: galvanogroup@gmail.ru

Nekrasova Natalya - associate professor, candidate of technical science, Dept. of physical chemistry, e-mail: majerre@mail.ru

Kruglikov Sergey S. - professor, Doctor of chemical science, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Miuskaya sqv. 9, e-mail: skruglikov@mail.ru.

УДК 621.357.7

Интенсификация процесса утилизации отработанного раствора химического никелирования

**Андреева Н.Н., Любимова Я.С., Черник А.А.,
Кругликова Е.С.**

Ключевые слова: химическое никелирование, утилизация отработанных растворов, ПЭМы

Изучены возможности снижения энергозатрат на процесс утилизации и повышения степени извлечения ионов никеля из отработанных растворов химического никелирования. Для снижения напряжения увеличены размеры катода и анодов (то есть снижена плотность тока на электродах), повышена температура электролита. С целью повышения выхода по току и полноты извлечения никеля их раствора в ходе электролиза периодически добавляют гидроксид натрия, поддерживая рН не ниже 4,5-5,0. Перечисленный комплекс мероприятий позволил сократить время переработки раствора с 8-30 до 7-10 суток, а остаточное содержание никеля с 0,3 до 0,1 г/л.

Intensification of the Process of Utilization of Spent Electroless Nickel Plating Solutions

**Andreeva N. B., Lubimova Ya. S., Chernik A.A.,
Kruglikova E.S.**

Key words: nickel electroless plating, utilization of spent electroless nickel plating solutions, Immersed Electrochemical Modules

In order to accelerate the utilization process with simultaneous reduction of energy consumption and increasing efficiency of nickel recovery surface area of electrodes was increased, interelectrode spacing was reduced (Fig.1.) and electrolysis was carried out at elevated temperature. In addition, regular pH control was introduced resulting in higher current efficiency of cathodic nickel. 20%-ig NaOH solution was periodically added to the catholyte to keep the pH value between 4.5 and 5.0. As a result of these measures the duration of the electrolysis was reduced from 8-30 days down to 7-10 days and the residual concentration of nickel ions – from 0.3 to 0.1 g/l.

Известный процесс утилизации отработанных растворов химического никелирования путем переработки отработанного раствора в катодной камере трехкамерного электролизера [1-3] характеризуется относительно невысокой скоростью и обычно продолжается не менее 10-14 суток. Кроме того, остаточное содержание ионов никеля в переработанном растворе составляет около 0,4 г/л. Основные причины низкой скорости процесса - недостаточная электропроводность раствора в катодной камере и электрическое сопротивление двух катионообменных мембран, которые существенно ограничивают токовую нагрузку несмотря на использование источника питания с максимальным напряжением на выходе до 18 В. Дополнительным фактором, снижающим скорость процесса, является невысокий выход никеля по току.

С целью интенсификации процесса утилизации растворов химического никелирования разработан и осуществлен комплекс мероприятий, позволивший существенно ускорить процесс утилизации, повысить степень извлечения никеля из отработанных растворов и уменьшить расход электроэнергии.

1. Мероприятия по интенсификации процесса

1.1. Снижение анодного потенциала и падения напряжения в растворе между анодом и мембраной, разделяющей катодную и промежуточную камеры

Максимально увеличен размер свинцовых анодов - до 700 x 40 x 10 мм. В качестве электролита в анодной и промежуточной камерах использован раствор серной кислоты с начальной концентрацией не ниже 150-200 г/л. В процессе эксплуатации концентрация кислоты в анодной камере постепенно увеличивается. Полную замену раствора серной кислоты в промежуточной и анодной камерах проводили 1 раз в три месяца.

1.3. Снижение падения напряжения в растворе между катодом и ближайшей к нему мембраной

Схема расположения катода и анодов показана на рис.1. Ширина катода увеличена до 180 мм, что даже несколько превышает ширину передней стенки ПЭМа, в которой установлена мембрана (175мм). Это позволило снизить в полтора раза среднюю плотность тока в катодите и в два раза - плотность тока на катоде. Необходимо отметить, что удельная электропроводность катодита во много раз ниже удельной электропроводности анолита. Другой использованный прием - проведение электролиза при температуре 40-45°C этой

целью раствор предварительно нагревали. В ходе электролиза нагрев обычно отключали, так как требуемая температура поддерживалась за счет джоулева тепла. К сожалению, дальнейшему повышению температуры препятствует недостаточная термостойкость мембран.

2. Снижение расхода электроэнергии

Для уменьшения расхода электроэнергии на переработку отработанных электролитов наряду с вышеперечисленными принимали меры по повышению выхода никеля по току. С этой целью перед началом электролиза определяли величину рН в утилизируемом электролите и затем добавляли 20%-ный раствор гидроксида натрия до рН 4,5-5,0. Аналогичный контроль рН и его корректировку до величины 5,0 повторяли ежедневно.

Процесс утилизации проводили на двух установках с ваннами объемом 90 и 70 л и стальными катодными пластинами 700 x 180 мм. Выделившийся никель снимали с пластин ежемесячно. В каждой установке использовали одну катодную пластину, по обе стороны которой были установлены два двухкамерных ПЭМа (см. рис.1). Установки работали круглосуточно в непрерывном режиме с перерывами на выходные дни. Во время перерывов электроды хранили на воздухе.

Утилизацию заканчивали через 7-10 суток, когда остаточное содержание ионов никеля снижалось до 0,1 г/л.

Литература References

1. Кругликов С.С., Черник А.А. Опыт применения погружных электрохимических модулей

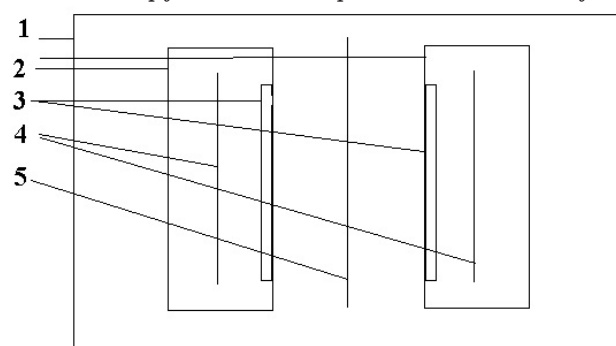


Рис. 1. Схема расположения электродов и ПЭМов в ванне с утилизируемым раствором; 1.- корпус ванны; 2. - корпус ПЭМа; 3. - промежуточная камера, находящаяся между двух катионообменных мембран; 4. - свинцовый анод; 5. - стальной катод

Fig.1. Tank with spent solution, membranes and electrodes; 1. - tank; 2. - immersed electrochemical module (anodic chamber); 3, 4. - cation-exchange membranes; 4. - lead anode; 5. - steel cathode

ля утилизации отработанных растворов химического никелирования // Гальванотехника и обработка поверхности, 2010, т. 18, № 1, с. 35-36.
Kruglikov S.S., Chernik A.A. Industrial Application of Immersed Electrochemical Modules for the Utilization of Spent Electroless Nickel Plating Solutions. *Electroplating and Surface Treatment*. V. XXVIII, № 1, 2010. S. 35-36.

2. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Кругликова Е.С., Невмятулина Х. А. Использование анодов из неблагородных металлов в процессе электрохимической утилизации растворов для химической нанесения твердых покрытий никель-фосфор // Гальванотехника и обработка поверхности, 2014, т. 22, № 3, с. 57-58.

Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Kruglikova E.S., Nevmyatullina Kh.A. The Use of Nonnoble Metal Anodes in the Process of Electrochemical Utilization of Electroless Nickel Plating Solutions. *Electroplating and Surface Treatment*. V. XXII, № 3, 2014. S.57-58.

3. Кругликов С.С., Некрасова Н.К., Невмятулина Х.А., Харин П.А., Кругликова Е.С. Применение двухкамерного погружного электрохимического модуля (ПЭМ) для повышения устойчивости свинцового анода в агрессивных средах // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016, т. 24. № 1, С. 22-25.

Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Nevmyatullina Kh.A., Kharin P.A., Kruglikova E.S. The Use of Two-chambers Immersed Electrochemical Modules (IEM) to Improve the Stability of Lead Anodes in Aggressive Media. *Electroplating and Surface Treatment*. V. XXIV, № 1, 2014. S.22-25.

Сведения об авторах

Андреева Н.Н. - технолог, НП ООО «Система», Минск, ул В.Хоружей, 22

Любимова Я.С. – коррективщик

Черник Александр Александрович – инженер-технолог, к.х.н.; тел. (37517) 283-1661; system@iptel.by

Кругликова Елена Сергеевна – доцент, к.т.н., Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), 107023, Москва, Б. Семеновская ул., 38.

Information about authors

Andreeva N. N. - technologist, NP ООО "Systema", Minsk, V. Khorujej st., 38

Lubimova Ya. S. – operator.

Chernik Alexander A. – engineer, Cand. of Sci.

Kruglikova Elena .S. - lecturer, Ph.D., MAMI, Moscow, B. Semyonovskaya st., 38.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ООО "БМТ" БЛРТ
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



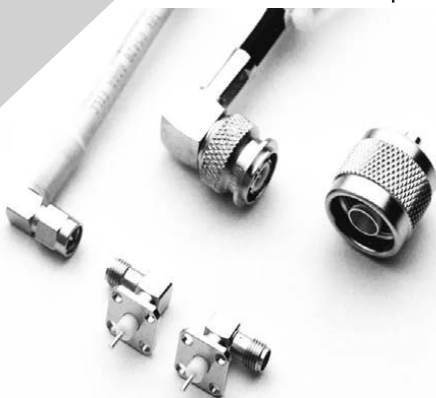
Свидетельства НП СРО ОПВО и ОСВО на допуск к строительно-монтажным и проектным работам

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



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



ТЕПЛОЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ

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



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

ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ХИМИКО-ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ И ПОДГОТОВКИ ПЕРЕД ОКРАШИВАНИЕМ ОТ ООО «СОНИС»

- ОБЕЗЖИРИВАНИЕ
- ТРАВЛЕНИЕ
- ЦИНКОВАНИЕ
- ХРОМАТИРОВАНИЕ
- МЕДНЕНИЕ
- НИКЕЛИРОВАНИЕ
- ХРОМИРОВАНИЕ
- ФОСФАТИРОВАНИЕ
- ХОЛОДНОЕ ЧЕРНЕНИЕ

Мы помогаем цеховым
технологам находить
оптимальные решения!



Современные блескообразующие добавки
для цинкования

Качество выше – затраты ниже!

«Колцинк АЦФ-2»	«Колсид АР-НТ»
Бесцианистый щелочной	Аммонийно-хлоридный
<ol style="list-style-type: none">1. Высокая рассеивающая способность- процесс идеален для цинкования сложнопрофилированных изделий2. Высокоблестящие нетемнеющие покрытия без "пузырей" осаждаются в широком диапазоне параметров3. Толщину покрытий можно увеличивать до 35 мкм и выше4. Покрытия пластичные – выдерживают ударные нагрузки, развальцовки, изгибы и т.д.	<ol style="list-style-type: none">1. При разогреве электролита до 55 °С и выше качество покрытий сохраняется2. Электролит пенится мало3. Цинковать можно в барабанах и на подвесках4. Покрытия получают без пригаров на выступающих частях и отлично поддаются хромированию5. Шелушение покрытий отсутствует до значительных толщин (25 мкм и выше)6. Работает при высоком содержании железа в ванне



Начиная с 1995 года, более 500
предприятий России и стран СНГ
перешли на цинкование
с добавками от **ООО «СОНИС»**

Ждём Ваших обращений!

Тел.: (495) 545-76-24

517-46-51

info@sonis-co.ru

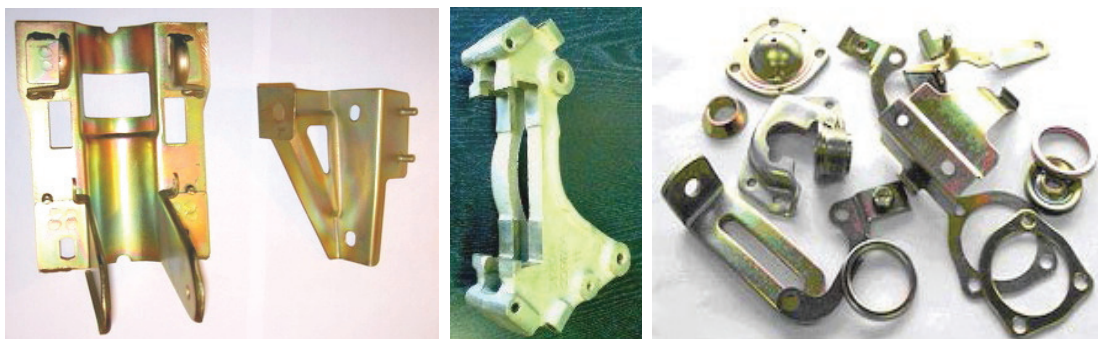
www.ooo-sonis.ru

ООО «АРБАТ»

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

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ,
ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ,
ХРОМИТИРОВАНИЕ без Cr(VI)

Подробнее на: www.galvanicrus.ru



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

Наша продукция:

Блескообразующие композиции **НТЦ-Р** для щелочного цинкования,
Дипо-цинк А и Б для слабокислого цинкования;

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

Композиции **Хромит-1А и Хромит-2А** для бесцветного и радужного
пассивирования (хромирования) цинковых покрытий, не содержит
Cr(VI);

Смесь БФЦ-А для хроматирования алюминия;

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

**Фирма «АРБАТ» производит более 30 химических продуктов для
машиностроения**

Наши партнеры:

Свыше 40 предприятий применяют продукцию фирмы «АРБАТ»



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/я 175; тел/факс: (8313) 25-23-46, +7-951-902-91-65
E-mail: igor@chimsn.ru http: www.chimsn.ru

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.htexprus.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; www.exposcoating.ru

3. **5-я Международная Выставка и Конференция "Алюминий-21/Обработка поверхности и отделка". 3-5 октября 2017 г.** Отель "Palmira Buisness Club", Москва. Тел. (495)785-20-05; e-mail: main@alusil.ru; www.apral.org



ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Добавки для гальваники
LIKONDA, КЕММИКС
- Выпрямительные агрегаты
FlexKraft с пультами ДУ
- Фильтровальные установки
Mefiag
- Электронагреватели
SCANDYMET
- Проектирование и изготовление
оснастки для гальваники
- Изоляция подвесочных
приспособлений



Тел.: (831) 275-82-60, 275-82-61, 275-82-62

www.galvanotech.ru

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 2-м полугодии 2017 года

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 49 (КГ - 49)	16 октября – 26 октября*	26600 – 00
Группа № 50 (КГ - 50)	20 ноября – 24 ноября	18100 – 00

*Посещение Международной выставки технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий «ExpoCoating Moscow 2017»

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 20 (АКГ - 20)	23 октября – 27 октября **	17900 – 00

**Посещение 9-ой Международной выставки аналитического и лабораторного оборудования, лабораторной мебели и посуды, химических реактивов «ХИМ-ЛАБ-АНАЛИТ» в рамках 20-ой международной выставки химической промышленности и науки «ХИМИЯ-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. «Сухаревская» и далее пешком по ул. Сретенка в сторону центра до Колокольникова переулка.

Участникам курсов бронируются места:

- в гостинице «Вега» (Измайловский гостиничный комплекс). Проезд: м. «Партизанская». Поселение в гостиницу в комнате 609 корпуса «Вега» (6 этаж). Стоимость одного места проживания составит 2000 – 4000 руб. в сутки.

Платежные реквизиты МОО МХО им. Д. И. Менделеева:

**ИНН 7710056339, р/сч. 40703810300000000060 Банк ВТБ (ПАО), г. Москва
Кор/сч. 30101810700000000187, БИК 044525187, КПП 770201001**

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

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

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

Телефон для подачи заявок и справок:

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

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

тел/факс: (499) 978-59-90 — http: www.muctr.ru

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Не допускается обозначать разные понятия одинаковыми символами.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

К статье должны быть приложены сопроводительное письмо и экспертное заключение.

Статья должна быть подписана всеми авторами.

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

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

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

Неправильно оформленные статьи не рассматриваются.

Статьи, поступившие в редакцию, авторам не возвращаются.

оборудование **SERFILCO**

НАСОСНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

СИСТЕМЫ ФИЛЬТРАЦИИ

НАГРЕВАТЕЛИ



ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ



ЭЖЕКТОРНЫЕ СИСТЕМЫ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

КАМЕРЫ ФИЛЬТРАЦИИ



ФИЛЬТРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ



POPOV Consulting

ИП Попов Андрей Николаевич

Официальный дилер компании

SERFILCO International Ltd., Англия

тел./факс: (495) 968-10-49, (499) 259-24-55

(495) 495-21-57, доб.5102

e-mail: popov@popovconsulting.com

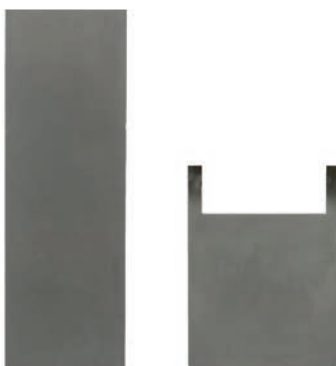
www.serfilcoequipment.popovconsulting.com

www.popovconsulting.com



Химические продукты от Российского производителя

- подготовка поверхности
- добавки для гальванических процессов
 - цинкование
 - меднение
 - никелирование
 - оловянирование
 - хромирование и пр.
- обработка алюминия и его сплавов
- электролиты золочения и серебрения
- лаковые покрытия (катафорез)
- травление, активация и электрополирование
- временная консервация и пассивация деталей



Услуги

- внедрение технологических процессов
- нанесение серебра, золота и его сплавов
- изготовление платинированных титановых анодов
- химический анализ гальванических растворов



Гальваническое оборудование

- фильтровальные установки Мефиаг
- фильтровальные материалы
- химически стойкие насосы
- выпрямители ФлексКрафт
- пластиковые теплообменники Калорпласт
- ячейки Хулла

Почтовый адрес: 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корпус 4, ИФХЭ РАН, «ЭКOMET»

Тел./факс: (495) 955-45-54, 955-40-33, 954-86-61

Электронная почта: info@ecomet.ru • Интернет: www.ecomet.ru или ecomet.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 блестящеобразующие добавки и специальные композиции собственных разработок для гальванических процессов:

- 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)
- кадмирование бесцианистое
- никелирование блестящее и матовое
- никелирование из сульфаматных электролитов
- никелирование химическое блестящее
- хромирование
- свинцевание
- 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
- адгезионное оксидно-титановое покрытие под ЛКП



ЦКН

зарегистрированный товарный знак
Научно-производственного предприятия "СЭМ.М"

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

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

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

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;

-набор 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;*
 - *подбор оптимального соотношения концентраций добавок в многокомпонентных системах;*
- контроль уровня загрязнения электролита примесями органического происхождения;*
- определение стабильности и эффективности действия органической добавки*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА ПОЗВОЛИТ:

1. повысить экономичность процесса за счет;
2. получать покрытия снижения расхода дорогостоящих добавок; 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.: 8(499)978-59-90, факс: 8(495)609-29-64; E-mail: gtech@muctr.ru; lns42@bk.ru

Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» К сведению подписчиков!

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2017/2; каталог стран СНГ 2017/2;
Каталог Украины 2017/2; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2017/2.

Агентство АРЗИ. **Индекс 87867.**

В редакции также можно приобрести:

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2016 год (4 номера)	900
2015 год (4 номера)	800
2014 год (4 номера)	800
2013 год (4 номера)	760
2012 год (4 номера)	680
2011 год (4 номера)	640
2010 год (4 номера)	620
Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В. (Электронная версия)	170
Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.	130
Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Экологически безопасное гальваническое производство. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Промывные операции в гальваническом производстве. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Никелирование. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.	240
Оксидирование алюминия и его сплавов. Скопинцев В.Д.	250

Все цены включают стоимость пересылки; НДС не облагается.

ООО "Гальванотех" находится с 01.01.08 УСНО, □ 107412 А от 31.03.2015

Адрес редакции: 125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9, РХТУ им. Д.И. Менделеева

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

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

Интернет-сайт журнала: **www.galvanotehnika.info**

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

Банк плательщика

Сбербанк России ПАО, г. Москва Банк получателя	БИК Сч. □	044525225 30101810400000000225
ИНН 7708253114; КПП 770801001 ООО «Гальванотех» Получатель	Р/с	40702810738000034332
Назначение платежа: и Полный почтовый адрес предприятия (для рассылки)		

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

Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

ООО "АРБАТ" (стр. 53)

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. 50)

600033, ул. Элеваторная 6. e-mail vladimir@
vladbmt.ru, www.zaobmt.com; тел: (4922) 522-
343, 522-348, факс: (4922) 522-314

Гальванические технологии (стр. 55)

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

ООО "ГРАНИТ-М" (стр. 35)

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

РОPOV Consulting (стр. 59)

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

НАВИКОМ (стр. 12)

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. 13)

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. 11)

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. 52)

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 ПК "НПП СЭМ.М" (стр. 61)

1125047, Москва, Миусская пл., д. 9; тел/
факс: 8(495)978-94-42, +7(901)517-94-42: prp-
semm@yandex.ru; www.bestgalvanik.ru

АО "ТАГАТ" ТАМБОВ ГАЛЬВАНОТЕХНИКА им. С.И. Лившица (стр. 10)

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. 54)

606008, г. Дзержинск Нижегород-
ской обл., а/я 175; тел/факс: (8313) 25-23-46,
+7(951)902-91-65;e-mail: chimsn@kis.ru

НПП "ЭКОМЕТ" (стр. 60)

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. 62)

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

АО "ХИМСНАБ" (стр. 51)

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

ТД "Элма" (стр. 28)

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 № 18578. 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

ExpoCoating Moscow

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

24–26
октября
2017

Москва,
Крокус Экспо



Организаторы:



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

Подробнее о выставке

expocoating-moscow.ru

0+