

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

## Содержание №2 за 2007 год

Электроосаждение металлов и сплавов	<p>Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2005-2006 гг. <i>Елинек Т.В.</i></p> <p>Влияние параметров конструкции подвесок стержневого и рамного типа на распределение тока между покрываемыми деталями. <i>Андреев И.Н., Зотеев К.А., Хасанишин А.И.</i></p> <p>Определение концентрации и стабильности некоторых блескообразующих добавок в слабокислом хлоридно-аммонийном электролите цинкования. <i>Солодкова Л.Н., Ващенко С.В.</i></p>
Методы анализа	Контроль состава раствора обезжиривания алюминия. <i>Селиванов В.Н.</i>
Экология	Утилизация электрохимических отходов в технологии производства силикатной краски. <i>Разговоров П.Б., Прокофьев В.Ю., Смирнов К.В.</i>
Производственный опыт	О классификации электролитов. <i>Виноградов С.С.</i>
Информация	Отзыв о курсах повышения квалификации.

**Успехи гальванотехники\***  
**Обзор мировой специальной литературы за  
2005-2006 годы**

**Елинек Т.В.**

**Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International  
Literature 2005-2006**

**Jelinek T.V.**

**Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der  
internationalen Fachliteratur 2005-2006**

**Jelinek T.W.**

В настоящее время для очистки поверхности актуальны однокамерные установки [467], однако направление оптимизации определенных процессов при помощи специализированных видов оборудования пока неясно [390]. Особенно хорошие результаты независимо от вида очистителя можно получить, если в установке обеспечиваются вращение (движение) деталей при воздействии ультразвуком или распылении очистителя, а также поддержание определенной температуры, режима электролиза и транспорт подвесок [141, 212, 213, 219, 297, 735]. Описано применение лазерных установок [142, 162, 544]. Управление вышеописанными параметрами при помощи сенсоров грубой и точной настройки позволяет достичь эффективности проточных установок 97% [2]. Тем самым избегают дефектов (недостаточной чистоты поверхности) [7].

Детали сложной формы обрабатываются без подвесок в цилиндрических модулях проточных установок [6], мелкие детали защищают от возможных повреждений при вращении с помощью моечной решетки, решетки-прослойки и сетки [91]. Установка очистки встраивается в линию лакирования, чтобы сократить путь транспортировки [8], в случае многоступенчатой очистки проточная промывка [84] и микрофльтрация [362, 466, 731] предотвращают унос (захват) отделяемых загрязнений и снижают расход очистителя (очищающего агента). Особенно эффективен HDV-способ, в котором поверхности деталей обрабатываются в протоке струей воды высокого давления, одновременно идет отсасывание под вакуумом [136].

Многие способы электрохимического полирования и их достоинства освещены в обзорной работе [10]. В медицинской технике обработку фторидами поверхности титановых сплавов заменяют полированием в амидосульфоновой кислоте и формамиде [87]. Описаны особенности обработки поверхности деталей из таких сплавов, необходимых для изготовления протезов [221]. Механизм полирования серебра является темой исследований в [164, 216].

**3.2. Механическая обработка поверхности**

Среди способов механообработки обычно отдают предпочтение струйному методу, который используется для получения различных эффектов, к примеру, для подготовки поверхности с целью улучшения сцепления [132], дополнительной обработки заготовок [5], удаления песка с отливок [11], либо удаления оксидов с термообработанных стальных деталей [134]. Для локальной очистки ответственных функциональных поверхностей выбирают струйную обработку диоксидом углерода, либо лазером [462, 465]. Центробежная пескоструйная обработка с травлением – так называют комбинированный способ обработки для удаления окалина и грата с поверхности высокопрочных сталей [295].

Струйная обработка шариками или песком для снижения как внутренних напряжений в обрабатываемой поверхности, так и влияния наводороживания на механические свойства, имеющая большое промышленное и экономическое значение и дающая значительную экономию при изготовлении авиаприборов, вооружения, автомобилей и т.д. описана в [3, 664, 726].

Эффективность струйной (абразивной) обработки повышается при использовании усовершенствованных технических установок [38], проблему транспорта решают при помощи навесных направляющих рельсов [138]. На двух примерах показано,

---

\*Перевод обзора из немецкого журнала *Galvanotechnik*, 2007. -№1, С. 38-62. Продолжение. Начало публикации в №1, том. XV, 2007 г.

как встраивать установку в гальваническую линию путем прецизионного (точного) размещения обрабатываемой детали и локального отсасывания абразивного материала [220]. Имеются указания, в каких случаях целесообразно применять тот или иной абразивный материал [358]. Если в установке создается не только избыточное давление, но и вакуум, то ее можно устанавливать в чувствительную к пыли линию лакирования [730]. Приводится принцип обработки в струе сухого льда с  $\text{CO}_2$ , как метода мягкой обработки чувствительных поверхностей [391]. В зависимости от поставленной задачи выбирают гранулы или частицы [101]. Гранулы можно заказывать в готовом виде, а также производить на месте [543], часто это осуществляется непосредственно в установке для струйной обработки [663, 734]. Изменением условий струйной обработки можно оптимизировать шероховатость поверхностей и сцепление с покрытиями [622].

Шлифование и полировку на предприятиях осуществляют в автоматизированных процессах с помощью роботов [259]. Оптимизированы процессы с применением шлифовальной ленты [86], для этого применяются роботы [623]. Так называемое абразивное полирование штифтообразными (стержнеобразными) материалами используют для получения мелких структур поверхностей [662], для особо чистой обработки применяют новую систему [736].

На предприятиях зачастую недостаточно используют возможности механообработки (шлифования) в барабанах и вибраторах для сглаживания (притупления) кромок и удаления грата [9], хотя имеются примеры успешного применения этого метода в случае колпачков головок цилиндров из Mg в полностью автоматизированной линии [729]. Перед лакированием поверхность деталей очищают от пыли щетками, либо просто протирают от пыли платками [137, 463], однако встряхивание при вибрации часто экономичнее [222]. При изготовлении кузовов автомобилей окончательное удаление пыли с помощью перьевых щеток можно заменить влажным обтиранием [658].

### **3.3. Предобработка пластмасс**

Проблему наэлектризованной пыли на пластмассовых поверхностях, не удаляемой в водном растворе, можно решить с помощью напыления водорастворимого промежуточного слоя на еще горячую после обработки поверхность [218].

В случае предварительной обработки пластмасс восстановление хрома (VI) как одной из стадий процесса травления рассмотрено в работах [88, 395]. При использовании метода прямой металлизации без палладия стадию травления можно исключить [228]. Другой метод позволяет достичь

необходимой смачиваемости обрабатываемых частиц при помощи струйной обработки смесью стеклянных шариков и частиц меди [293]. С этой же целью была применена лазерная обработка [625]. Изучено влияние различных способов предобработки на сцепление покрытий с основой и другие свойства важнейших гальванических покрытий [233]. Кроме того, для толстых пластмассовых пластин подходит метод обработки в плазме низкого давления, при котором присадки мигрируют в поверхность и далее могут быть электрически разряжены [90, 322]. Может быть экономически выгодной замена предварительного никелирования на химическое меднение при повышенной температуре [555].

## **4. Электроосаждение металлов**

### **4.1. Общее**

Большое внимание уделяется взаимосвязи между параметрами осаждения и свойствами электролитов и покрытий. Это особенно актуально в случае функциональных покрытий, для которых следует ограничить использование недостаточно изученных органических добавок.

Что же касается вида тока, то постоянный ток выбирают, если требуются блеск и выравнивание, импульсный же используют для получения нужной пористости и твердости, зависящих от размера зерна [20]. При электролитическом осаждении диффузионный слой в значительной мере зависит от распределения тока и потенциала, и его влиянием определяются микрошероховатость и выравнивание [153]. Описана роль образовавшегося при электролизе водорода в покрытии, например, образование гидридов в твердых хроме, и в подложке, где он вызывает охрупчивание [227]. Для того чтобы определить соотношение выделяющихся металла и водорода в зависимости от pH, нужно проводить контроль как при катодной загрузке, так и во время осаждения [665]. Механизм действия органических комплексообразователей при электроосаждении металлов был исследован в [479]. Напряжения, приводящие к образованию нитевидных кристаллов в гальванических цинковых покрытиях, могут быть вызваны продуктами распада органических добавок [478], а при горячем цинковании – перемешиванием внутри гранул в результате небольших колебаний температуры [369].

Влияние малых температур и перегрева на свойства электролитов и покрытий описаны в [231]. Применение новых нерастворимых анодов позволяет предотвратить разложение органических добавок [255]. Недостаточно изолированные подвески (токоподводящие направляющие) приводят к повышенному расходу металла и реактивов [415]. В [575] описаны подходы к применению фильтро-

вания в серийном производстве. Важен также фактор времени [578]. Удаление металлических покрытий в фосфорной кислоте особенно выгодно с экономической и экологической стороны [548].

Имеется программное обеспечение для практического расчета взаимосвязи между плотностью тока, скоростью прохода покрываемых деталей, а также толщиной покрытия при металлизации на проход [225]. Специальный расчет позволяет обосновать конструкцию электролизера, форма которого обеспечивает равномерное распределение тока в трехмерной пористой матрице для нанесения «никелевой пены», используемой в качестве катализатора в топливных элементах [229].

Имеются статьи, в которых приводятся исторические для развития электрохимии даты, а также публикации по поводу столетия уравнения Тафеля [727].

#### **4.2. Хромирование**

Наряду с твердостью и износостойкостью хромовые покрытия приобретают другие интересные функциональные свойства. Так, в одной из работ обсуждается возможность получения структурированных хромовых покрытий *in-situ* с использованием механизмов роста [145].

При структурировании поверхностей тонких лент, полученных холодной прокаткой, наряду с пескоструйной и (электро)искровой обработкой все больше применяется так называемый «топохром»-процесс. В этом случае на твердых хромовых покрытиях при воздействии импульсным током формируются полусферические структуры [495]. С этой же целью применяются также хромовые композиционные покрытия, причем добавление частиц диоксида церия и ультрадиспергированных алмазных частиц приводит к наилучшим результатам, как это показано в работах [550, 738].

В связи с усиливающимися нападками на «шестивалентные» электролиты хромирования в настоящее время разрабатываются электролиты на основе трехвалентного хрома, пригодные для получения декоративных хромовых покрытий с хорошей коррозионной стойкостью, подтвержденной в результате долговременных испытаний [476].

В многочисленных исследованиях рассматриваются различные аспекты электроосаждения хрома из водных растворов. Критической оценке подвергаются различные теории относительно химизма и механизма процесса; сделаны выводы о наиболее вероятном механизме [144, 147, 224, 299, 368, 394, 402, 475, 669].

#### **4.3. Медь и ее сплавы**

Обзор рынка меди показывает, что в настоя-

щее время медь применяется во многих инновационных технологиях, причем в будущем важнейшими потребителями меди станут электроника, энергетика, транспорт и архитектура [617]. Под этим углом зрения рассматриваются цитируемые ниже работы относительно дальнейшего развития находящегося на высоком уровне электроосаждения меди.

Цианидные электролиты меднения находят широчайшее применение, хотя и считаются недостаточно приемлемыми для окружающей среды. Путем варьирования составов электролитов и параметров осаждения получают широкий спектр свойств получаемых покрытий, как показано в работах [18, 21, 474]. Поскольку невозможно обеспечить безопасность окружающей среды и соблюдение техники безопасности, альтернативным представляется применение бесцианидных щелочных электролитов. Они обеспечивают аналогичные свойства покрытий и позволяют отказаться от сложнейшей технологии при меднении алюминия и цинковых деталей, получаемых литьем под давлением, а также от покупки дорогостоящих реагентов [146]. Если речь идет о применении цианидных электролитов для прямого меднения стали, то альтернативу могут составить пирофосфатные электролиты [94].

Исследован также механизм осаждения меди из серноокислых электролитов; определена взаимосвязь между скоростью вращения дискового электрода и скоростью осаждения [305, 642]. Особенно хорошие трибологические свойства имеют медные покрытия, получаемые из сульфатсодержащих электролитов на основе водного раствора этанола в присутствии бензол-14-Краун-4-полиэфира [672]. Вышесказанное справедливо и по отношению к электролитическому сплаву Cu-Cd [480]. Органические добавки, применяемые в зависимости от условий осаждения и требуемого ингибирующего действия, входят в состав серноокислых электролитов для заполнения «слепых» микроотверстий в производстве печатных плат [551].

С целью замены цианидных электролитов разрабатывается кислый глюконатсодержащий электролит для осаждения сплава Cu-Zn [150].

Латунное покрытие на проволоке (использующейся для получения металлокорда), образующееся при диффузии осаждаемых друг за другом медных и цинковых покрытий, получается однороднее, если осаждение проводят не в вертикальных, а в горизонтальных параллельных, отделенных друг от друга, одноканальных ячейках [399].

#### **4.4. Никель и сплавы никеля**

Хотя стоимость солей никеля и никелевых анодов за последние пять лет возросла более чем



вдвое, и активно ведутся поиски достойной замены никелевых покрытий, никелирование в прежнем объеме используется во многих областях науки и техники [628].

Разработаны композиционные покрытия с микрокапсулами, заполненными смазочным маслом [19]. Такие покрытия в течение длительного времени сохраняют хорошие трибологические свойства. Кроме того, можно получать покрытия с заданными трибологическими свойствами в зависимости от толщины покрытий и других условий. Никелевые покрытия с включениями частиц фуллерена  $C_{60}$  имеют особенно высокие износостойкость и гладкость [559].

Представляют интерес покрытия сплавами никеля, например, Ni-Fe, получаемые из сульфатных электролитов с пирофосфатом натрия в качестве комплексообразователя [151]. Такие покрытия обладают особенно хорошей коррозионной стойкостью. Исследуется механизм электроосаждения сплава Ni-B из электролита с диметилбораном и выявлен ряд побочных реакций, влияющих на содержание бора в покрытии [13]. Электролитическим сплавом Ni-P во многих случаях можно заменить наружное покрытие штепселей, обычно получаемое химическим способом, причем можно применять более тонкие покрытия [553]. Исследовали, можно ли заменить электролитический чистый Ni при изготовлении микроструктурированных деталей сплавом Ni-P [177]. При исследовании кинетики осаждения покрытий Ni-W установлено, что получают пленки с содержанием вольфрама до 61 % [556].

Исследования показывают, что шероховатая поверхность осажденных из серноокислых растворов никелевых покрытий обусловлена наложением на постоянный ток тока переменной полярности [92]. Несмотря на прогрессирующее развитие никелевых электролитов, добавки по-прежнему подразделяются по принципу действия на первичные, вторичные, выравнивающие, антипиттинговые и смачивающие; составы электролитов приводятся в обзоре [401]. Приведены составы растворов для электрохимического снятия (растворения) покрытий Ni и Ni-P [303]. Некоторые публикации посвящены истории никелирования [558, 629].

#### **4.2. Цинк и сплавы цинка**

Хотя исторический обзор показывает, что цинк по-прежнему является «рабочей лошадкой гальванотехники» [740], в настоящее время публикаций по этой теме немного. Сообщается об исследованиях аномальных процессов при одновременном электролитическом осаждении цинка с никелем или кобальтом, которые объясняются смещением потенциала осаждения цинка [666].

Покрытия Zn-Ni обнаруживают важное для

облагораживания высокопрочных металлов свойство кадмиевых покрытий – обезводороживания при низких температурах, возможное благодаря микрошероховатости их ламинарной структуры [627]. В щелочных электролитах для осаждения покрытий Zn-Ni, особенно подходящих для этих целей, образуются плохо поддающиеся переработке цианиды Ni, что можно предотвратить (избежать) применением полупроницаемых мембран [230]. Причина выхода из строя безаммонийных слабощелочных электролитов цинкования состоит в том, что эмульсия органических компонентов при 40 °С и достаточно высокой концентрации разрушается. Добавки ацетата натрия, хлорида аммония и алкилсульфоната натрия расширяют границы устойчивости таких растворов [549]. Для того чтобы объяснить механизм действия функциональных групп при осаждении блестящих цинковых покрытий были проведены исследования с добавлением органических красителей [236].

#### **4.3. Покрытия благородными и другими металлами**

Разнообразные оттенки и толщина золотых покрытий на сплавах никеля обусловлены различными потенциалами, которые можно унифицировать травлением поверхности подложки [17]. Для осаждения покрытий Au-Co в установках на ленту разработан слабощелочной электролит, позволяющий получать особенно твердые покрытия с содержанием Co от 0,25 до 0,3 масс.% [152]. Золотые композиционные покрытия с нанокристаллическими алмазными частицами обладают повышенной износостойкостью, которая улучшается с увеличением содержания алмазов, зависящим от pH и плотности тока [304].

Серебряные покрытия, почти идентичные по свойствам получаемым из цианидных электролитов, осаждают из растворов с белковой аминокислотой в качестве комплексообразователя; это относится и к предварительному серебрению [473]. Предложен бесцианидный электролит, содержащий нитрат серебра, пирофосфат, сульфат аммония, а также нитрат калия. При осаждении на импульсном токе электролит обладает хорошей кроющей способностью [300].

Родиевые электролиты на основе сульфатов позволяют получать почти беспористые (малопористые) пленки, которые могут быть использованы для защиты от износа серебряных контактов, аналогично покрытиям, осажденным из хлоридных растворов [12]. Пленки, содержащие рутений и его оксиды, можно применить в качестве диффузионного барьера для соединений (контактов) на печатных платах [66]. Исследован механизм осаждения покрытий Pd-Co [671].

В трех публикациях представлена обзорная информация о контактах, используемых в электронике и покрытых благородными металлами, а также приводятся требования к ним и апробированные на практике решения [528, 529, 667].

Разработан новый метод, позволяющий получать оловянные покрытия с размером зерен, в пять раз меньшим по сравнению с обычным, в результате чего улучшается паяемость [148]. Исследуется влияние сульфат – иона на осаждение олова из кислых электролитов [365]. Изменение окраски (обесцвечивание) после оплавления оловянных покрытий, применяемых для замены оловянно-свинцовых припоев, делает ненужным подслои Ni-P и применение «саинового» олова [668]. Разработаны новые электролиты для осаждения матового олова, заменяющего олово-свинец [739]. В зависимости от типа электролита оловянные покрытия имеют различные электрические и трибологические свойства. Эти покрытия используются для обеспечения необходимых свойств электрических соединений (схем) [670]. Разработан способ осаждения коррозионноустойчивых покрытий Sn-Ni [232]. Катодные пленки сульфида олова для фотоэлектрохимических – фотохимических и фотокондуктивных гальванических элементов осаждаются из водного раствора хлорида олова и тиосульфата натрия на подготовленную поверхность стекла [67]. С целью нанесения покрытий олово-селен для солнечных батарей используется так называемый «тампонный» метод [149].

Для регенерации изношенных деталей на их поверхность осаждают пластичный (мягкий) подслои железа и твердый поверхностный слой из специально разработанных сернокислых электролитов [569]. В результате исследования влияния различных сложных (составных, м.б., комплексных) поверхностно-активных веществ на свойства электролитического сплава Ni-Fe показано, что основную роль играют функциональные группы [306]. Для защиты молибденовых деталей при высокой коррозионной нагрузке разработан метод нанесения вольфрамовых покрытий из расплавов солей [557].

### **5. Химическая металлизация (химическое осаждение металлов)**

В области бестоковой металлизации основной интерес представляют химические никелевые покрытия, особенно функциональные композиционные покрытия. Сравнительные исследования показывают, что такие покрытия с металлическими и керамическими частицами различной величины можно получать не только химическим, но и электрохимическим способом [404].

Разработан электролит для получения глад-

ких и обладающих хорошей износостойкостью и коррозионной стойкостью, а также заданной твердостью [24] композиционных покрытий Ni-P с частицами TiO<sub>2</sub>. Наночастицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размерами от 50 до 300 нм увеличивают твердость покрытий Ni-P, в особенности после термообработки, которая приводит к улучшению распределения частиц в покрытии [99]. Включение частиц Mo<sub>2</sub>S делают поверхность покрытий Ni-P более гладкой и снижают их твердость в той степени, которая определяется составом электролита и параметрами осаждения [154]. PTFE-(тефлоновые) частицы в покрытии Ni-P улучшают коэффициент трения при одновременном уменьшении твердости, причем добавление фторсодержащего смазывающего агента к электролиту обеспечивает равномерное распределение частиц в течение долгого времени [238].

Согласно директивам RoHS (ограничение использования опасных веществ) и ELV (End of life vehicle) разработаны электролиты для нанесения химических покрытий Ni-P без использования свинца в качестве стабилизатора и кадмия в качестве блескообразующей добавки. Такие процессы позволяют получать покрытия с теми же свойствами, что и в случае применения этих добавок, но требуют больших затрат [241, 347]. Из растворов, содержащих ацетат никеля, гидразин и сахарин, можно осаждают чистый никель, обладающий хорошей проводимостью и улучшенной паяемостью [25]. Среди сплавов никеля представляют интерес немагнитные пленки Ni-W-V. При содержании вольфрама от 1,8 до 2,3 масс.% они аморфны; последующая термообработка делает их кристаллическими вследствие образования бориды никеля [22]. Благодаря хорошей термо- а также износостойкости представляют интерес покрытия Ni-Mo-V, получаемые из пиррофосфатного электролита с диметиламинобораном в качестве восстановителя, причем содержание молибдена в этих покрытиях составляет от 11 до 22 масс.% [240]. Кроме того, исследован состав продуктов окисления таких покрытий [630]. Условия осаждения и влияние параметров процесса на осаждение покрытий Ni-Sn-P являлись темой работы [156].

Порядок действий при оптимизации составов электролитов и условий осаждения на полиамид с учетом его особенностей представлен в работе [674], в [155] описана технология химического никелирования технических деталей. Для того, чтобы достичь поставленных задач с помощью функциональных химических никелевых покрытий, нужно исходить из примеров использования их в самолетостроении [239] и учитывать факторы, влияющие на их дальнейшее развитие [484]. В работе [23], посвященной механическим свойствам

химически осажденных никелевых покрытий, описан новый метод определения модуля упругости и имеется оценка этой характеристики химических покрытий в сравнении с величиной для электролитических осадков.

Так называемое «динамическое химическое осаждение» состоит в том, что растворы, содержащие соли металлов и восстановитель, наносятся на поверхность из специальных распылительных устройств. Как показано в примере, при попеременном нанесении меди и никеля получают особенно коррозионностойкие многослойные покрытия [237]. Получены не отражающие свет черные пленки Ni-

P, применяемые для изготовления космических аппаратов, дополнительно их подвергают травлению в смеси кислот [477]. Копии металлических поверхностей могут быть получены как электролитическим способом, так и химическим осаждением металлов, в этом случае первый слой повторяет форму поверхности [472]. Чтобы получать на твердых пластинах гладкие плотные, компактные осадки, перед никелированием напыляют хром и никель толщиной до 300 атомных размеров [407].

***Продолжение в следующем номере.  
To be continued....***

## **Влияние параметров конструкции подвесок стержневого и рамного типа на распределение тока между покрываемыми деталями**

**Андреев И.Н., Зотеев К.А., Хасаншин А.И.**

Приведены методика и результаты расчетов распределения тока между деталями, располагаемыми в гальванических ваннах при нанесении покрытий на подвесках стержневого и рамного типа. Проведенные расчеты для процессов меднения, цинкования и никелирования показали, что степень неравномерности распределения тока между однотипными деталями в условиях, принятых при расчетах, может превышать 20%. Неравномерность снижается при переходе от кислых к электролитам пирофосфатным и цианидным, снижение неравномерности наблюдается также при использовании в конструкциях подвесок материалов с высокой электропроводностью.

## **Racks Design and Current Distribution Between the Parts Mounted on Them**

**Andreev I.N., Zoteev K.A., Khasanshin A.I.**

Method of calculation and results obtained for the distribution of current between individual parts mounted on frame- and rod-type racks is given. Electric resistances of racks elements, leading to parts were taken as a base for the calculations. The contribution of electrochemical factors was taken into account as polarization resistances – i.e. from the slopes of linearized polarization curves (see [6]). Solution/metal interface was taken as equipotential one. Therefore, current distribution found in this way is independent of the geometry of a plating tank, but represents the effects of rack design. Calculations of current distribution between similar parts racked at the same frame- or rod-type rack have shown that relative differences in currents values may reach over 20% in copper, zinc and nickel plating solutions. These differences become smaller in pyrophosphate and cyanide baths (Tables 1 and 2) and in cases, when materials with higher conductivity are used in the manufacture of racks (Table 3).

### **Введение**

На распределение тока на покрываемых деталях в гальванической ванне оказывают влияние электрохимические и геометрические факторы: рассеивающая способность электролита, геометрия и размещение деталей в объеме ванны, а также в заметной степени параметры конструкций применяемых подвесочных устройств. В некоторых случаях при конструировании подвесочных устройств для компенсации недостаточной рассеивающей способности электролита прибегают к использованию проводящих и непроводящих экранов или вспомогательных электродов, которые специальным образом проектируют для достижения оптимального распределения тока на обрабатываемых поверхностях. Кроме того, неравномер-

ность распределения тока на подвеске иногда бывает связана с неудачным выбором ее конструкции, подбором неподходящего поперечного сечения проводящих ток элементов конструкции. Вместе с тем, было показано, что при проектировании типовой подвесочной оснастки можно расчетным способом учитывать влияние параметров ее элементов на распределение тока между однотипными деталями с учетом характера поляризационных характеристик процессов электроосаждения. В частности, применительно к подвескам елочного типа при нанесении покрытий на детали средних размеров, может быть использован графический метод расчета распределения тока внутри подвески [1-5], позволяющий проводить расчетные процедуры, как при гладких, так и

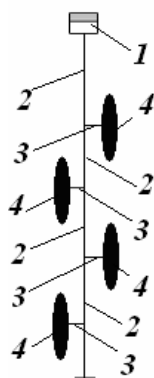


при  $N$ -образных поляризационных характеристиках электродных процессов.

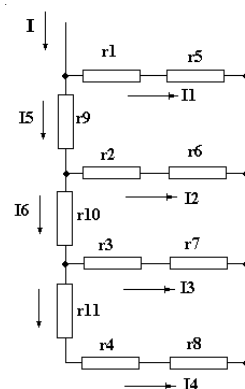
Целью данной работы является оценка степени неравномерности распределения тока между покрываемыми деталями при меднении, цинковании и никелировании, которая обусловлена электрическим сопротивлением элементов конструкции подвесок стержневого и рамного типа.

### Подвески стержневого типа

В рассматриваемой конструкции подвески ток к покрываемым деталям подводится от источника тока через крюк, участки центрального стержня и токоотводы к деталям с контактными устройствами (рис. 1). Для оценки влияния сопротивлений конструктивных элементов подвески на распределение тока между деталями может быть использована эквивалентная электрическая схема, отвечающая распределению тока в подвеске, приведенная на рис. 2. Из схемы видно, что значения токов, приходящихся на каждую деталь, зависят от сопротивлений всех элементов схемы, включая сопротивления контактов и переходные сопротивления границы детали с электролитом. Принятая эквивалентная схема может быть адекватна реальной подвеске в том случае, если поверхности всех покрываемых деталей при расчетах принимаются эквипотенциальными, а также при условии, что все неконтактные места подвески надежно изолированы. В этом случае проводимый расчет позволяет абстрагироваться от конкретных геометрических условий в ванне, в которой подвеска может реально применяться. Такая возможность может быть полезна при оценке качества оснастки.



**Рис. 1. Схема подвески елочного типа с покрываемыми деталями:** 1 - токоподводящий крюк подвески, 2 - токопроводящие стержни подвески, 3 - токоотводы от стержня к деталям, 4 - покрываемые детали



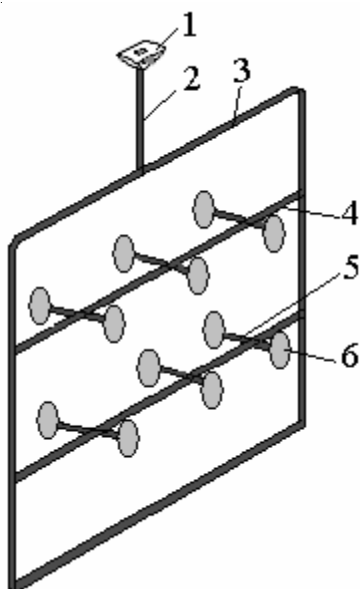
**Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема подвески елочного типа с покрываемыми деталями:**  $r1-r4$  - сопротивления токоотводов от стержня к деталям,  $r5-r8$  - поляризационные сопротивления на границах деталей с электролитом,  $r9-r11$  - сопротивления участков центрального стержня,  $I1-I4$  - токи, приходящиеся на детали,  $I5-I6$  - токи, проходящие через участки центрального стержня

### Подвески рамного типа

В рамной конструкции подвесочного устройства ток к покрываемым деталям подводится от источника тока через крюк и стержни, токоотводы с контактами (рис.3). Для оценки влияния сопротивлений конструктивных элементов рамных подвесочных устройств на распределение тока между деталями может быть использована эквивалентная электрическая схема, отвечающая распределению тока в подвесочном устройстве рассматриваемого типа, приведенная на рис. 4. Из схемы видно, что значения токов, приходящихся на каждую деталь, зависят от сопротивлений всех элементов схемы, включая сопротивления контактов и переходные сопротивления границы детали с электролитом. Особенность принятой схемы состоит в том, что поверхности всех покрываемых деталей при расчетах принимаются эквипотенциальными, что позволяет, как и для подвески стержневого типа, проводить расчет распределения тока на данной конкретной конструкции без учета геометрических условий в гальванических ваннах, в которых подвески могут применяться. Следует подчеркнуть также, что использование приведенной схемы уместно лишь в том случае, когда все неконтактные места подвески надежно изолированы.

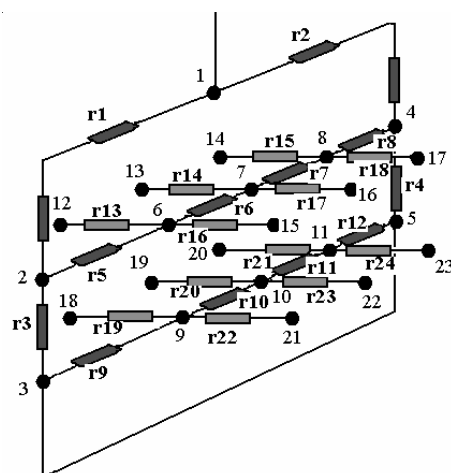
### Условия, принятые при расчетах

При проведении расчетов использовали следующие исходные данные: в качестве материалов стержней подвески, из которых собрана конструкция, приняты латунь или углеродистая



**Рис. 3. Схема рамной подвески с покрываемыми деталями:** 1- крюк подвески, 2-5 - токопроводящие стержни подвески, 6 – покрываемые детали

**Fig. 3. Scheme plate-and-frame suspension bracket with plating details:** 1 –hook suspension bracket, 2-5 - conducting rod suspension bracket



**Рис. 4. Эквивалентная электрическая схема рамной подвески с покрываемыми деталями:** 1-11-узлы эквивалентной схемы, r1-r12- сопротивления токопроводящих стержней подвески, r13-r23- сопротивления эквивалентные токоподводам к деталям и переходным сопротивлениям на границе металл-электролит, точки 12-23 соответствуют внешней границе двойного электрического слоя со стороны электролита

сталь, стержни диаметром 15 мм<sup>2</sup>, поверхность покрываемых деталей 1 или 3 дм<sup>2</sup>, рабочая плотность тока 1 или 3 А/дм<sup>2</sup>, токоподводы к деталям изготовлены из нержавеющей стали (проволока диаметром 4 мм), число покрываемых деталей на стержневой подвеске принято равным 8, а для рамной подвески - равным 12 в соответствии с рис.3. Для расчета поляризационного сопротивления границы деталь-электролит использовали результаты поляризационных измерений для ряда электролитов, приведенные Кудрявцевым Н.Т. в [6]. Для упрощения расчетов нелинейные поляризационные кривые линеаризовали, используя две точки на поляризационной кривой: точку, соответствующую бестоковому потенциалу и точку, соответствующую рабочей плотности тока. При расчете токов, приходящихся на каждую деталь, решали систему линейных уравнений, составленную на основе законов Кирхгофа для эквивалентных электрических схем подвесок, приведенных на рис.2 и рис.4. Степень неравномерности распределения тока между деталями оценивали критерием Иванова  $K_u = I_{max}/I_{min}$ .

### Результаты и их обсуждение

Примеры результатов расчетов, проведенных для подвески, соответствующей рис. 1 и 2 (для 8 деталей на оснастке), сведены в табл. 1. Они показывают, что влияние электрического сопротивления элементов конструкции может быть существенным, превышая в расчетной области 20%. Полученные расчетные данные показывают, что неравномерность распределения тока на стержневой подвеске определяется уменьшением тока, приходящегося на детали, удаленные от крюка подвески (см. рис.1 и 2). Для подвески рамного типа неравномерность распределения обусловлена тем, что ток, приходящийся на деталь, постепенно снижается при удалении детали от крюка (см. рис.3 и 4), и оказывается наименьшим на средней детали в нижнем ряду.

Как следует из табл.1 и табл.2, степень неравномерности во всех случаях растет с повышением рабочей плотности тока и повышается с увеличением поверхности покрываемых деталей. Из рис. 3 следует, что использование для изготовления подвесок материалов с более высокой электропроводимостью позволяет снизить степень не-

Таблица 1. Зависимость степени неравномерности распределения тока на деталях при меднении, цинковании и никелировании на стержневых подвесках, изготовленных из углеродистой стали, от природы электролита, плотности тока (1 и 3 А/дм<sup>2</sup>) и площади поверхности покрываемых деталей (1 и 3 дм<sup>2</sup>)

Table 1. Dependence of a degree non-uniformity current distribution on details at copper plating, zinc plating and nickel plating on the rod suspension bracket made of carbon steel according to nature electrolyte, current density (1 and 3 A/dm<sup>2</sup>) and surface area of covered details (1 and 3 dm<sup>2</sup>)

Электролиты по данным Н.Т.Кудрявцева [6] Electrolytes on given to N.T.Kudrjajtsev [6]	Степень неравномерности распределения тока (%) на деталях площадью 1 дм <sup>2</sup> при плотности тока (А/дм <sup>2</sup> ): Degree non-uniformity current distribution (%) on the details (surface area – 1 dm <sup>2</sup> , current density – see below (A/dm <sup>2</sup> )):		Степень неравномерности распределения тока (%) на деталях площадью 3 дм <sup>2</sup> при плотности тока (А/дм <sup>2</sup> ): Degree of non-uniformity current distribution (%) on the details (surface area – 3 dm <sup>2</sup> , current density – see below (A/dm <sup>2</sup> )):	
	1	3	1	3
	Электролиты меднения (см. [6] с. 236) Copper plating electrolytes ([6] p. 236)			
Сернокислый электролит (1,5н. CuSO <sub>4</sub> + 1,5 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ); Acid sulfate electrolyte (1,5 N. CuSO <sub>4</sub> + 1,5 N. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> );	10,20	10,30	20,00	21,04
Пирофосфатный (0,72 н. CuSO <sub>4</sub> , 3,85 н. K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 20-30 г/л NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ) Pyrophosphate (0,72 N. CuSO <sub>4</sub> , 3,85 N. K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 20-30 g/l NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	-	1,04	-	3,00
Пирофосфатный без NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ; Pyrophosphate without NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	0,71	-	2,13
Цианистый (0,94н. CuCN и 0,2 NaCN <sub>своб</sub> ) Cyanide electrolyte (0,94N. CuCN и 0,2 NaCN <sub>free</sub> )	0,35	-	1,04	-
Цианистый электролит (0,94н. CuCN и 0,45н. NaCN <sub>своб</sub> ). Cyanide electrolyte (0,94N. CuCN и 0,45N. NaCN <sub>free</sub> ).	0,32	-	0,95	-
Электролиты цинкования (см. [6] с. 135) Zink plating electrolyte ([6] p. 135)				
Эл-лит №1: 1,5н. ZnSO <sub>4</sub> + 0,3 н. Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 0,3 н. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> при pH 4,5; Electrolyte №1: 1,5N. ZnSO <sub>4</sub> + 0,3 N. Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 0,3 N. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> at pH 4,5;	5,24	6,52	12,62	14,96
Эл-лит №2: 1,5н. ZnSO <sub>4</sub> + 0,3 н. Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 0,3 н. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , декстрин 10 при pH 4,5; Electrolyte №2: 1,5n. ZnSO <sub>4</sub> + 0,3 N. Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> , 0,3 N. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , dextrin 10 at pH 4,5;	2,79	2,97	7,4	7,93
Эл-лит №3: 0,35 н. ZnO; 4,6 н. NH <sub>4</sub> Cl, 20 г/л H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , клей 1 г/л pH 6,8 Electrolyte №3: 0,35 N. ZnO; 4,6 N. NH <sub>4</sub> Cl, 20 g/l H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , glue 1 g/l pH 6,8	2,12	2,35	5,85	6,35
Эл-лит №4: ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O-54-60 г/л; Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O - 220 г/л; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -18-20 г/л; Декстрин-3-5 г/л; pH=8,3-8,5 Electrolyte №4: ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O-54-60 g/l; Na <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O - 220 g/l; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -18-20 g/l; dextrin -3-5 g/l; pH=8,3-8,5	0,58	1,14	1,71	3,28
Эл-лит №5: ZnO-10 г/л; NaOH <sub>общ</sub> - 80 г/л; NaOH <sub>своб</sub> - 60 г/л; SnCl <sub>4</sub> -1 г/л Electrolyte №5: ZnO-10 g/l; NaOH <sub>total</sub> - 80 g/l; NaOH <sub>free</sub> - 60 g/l; SnCl <sub>4</sub> -1 g/l	1,79	-	4,95	-
Эл-лит №6: ZnO-10 г/л; NaOH <sub>общ</sub> -100 г/л; NaOH <sub>своб</sub> - 80 г/л; ПЭИ <sub>2000</sub> -1 г/л Electrolyte №6: ZnO-10 g/l; NaOH <sub>total</sub> -100 g/l; NaOH <sub>free</sub> - 80 g/l; ПЭИ <sub>2000</sub> -1 g/l	1,15	1,85	3,28	5,18
Эл-лит №7: ZnO-40 г/л; NaCN <sub>общ</sub> -83-122 г/л; NaOH <sub>общ</sub> -68 г/л; NaCN:Zn-2,5-3,5 г/л Electrolyte №7: ZnO-40 g/l; NaCN <sub>total</sub> -83-122 g/l; NaOH <sub>total</sub> -68 g/l; NaCN:Zn-2,5-3,5 g/l	0,63	1,03	1,79	2,94
Электролиты никелирования (см. [6] с. 275) Nickel plating electrolyte ([6] p. 275)				
2н NiSO <sub>4</sub> , 0,5 моль/л H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> pH=4.0; температура	0,38	-	0,97	-

**Таблица 2. Зависимость степени неравномерности распределения тока на деталях при меднении на рамных подвесках, изготовленных из углеродистой стали, от природы электролита, плотности тока (1 и 3 А/дм<sup>2</sup>) и площади поверхности покрываемых деталей (1 и 3 дм<sup>2</sup>)**

**Table 2. Dependence of a degree non-uniformity current distribution on details at copper plating on plate-and-frame suspension brackets made of carbon steel according to nature electrolyte, current density (1 and 3 A/dm<sup>2</sup>) and surface area of covered details (1 and 3 dm<sup>2</sup>)**

Электролит меднения [2] Copper plating electrolyte [2]	Степень неравномерности распределения тока (%) на деталях площадью 1 дм <sup>2</sup> при плотности тока (А/дм <sup>2</sup> ): Degree non-uniformity current distribution (%) on the details (surface area – 1 dm <sup>2</sup> , current density – see below (A/dm <sup>2</sup> ))		Степень неравномерности распределения тока (%) на деталях площадью 3 дм <sup>2</sup> при плотности тока (А/дм <sup>2</sup> ): Degree non-uniformity current distribution (%) on the details (surface area – 3 dm <sup>2</sup> , current density – see below (A/dm <sup>2</sup> ))	
	1	3	1	3
Сернокислый электролит (1,5н. CuSO <sub>4</sub> + 1,5 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ); Acid sulfate electrolyte (1,5н. CuSO <sub>4</sub> + 1,5 н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	-	6,41	-	12,39
Пирофосфатный (0,72 н. CuSO <sub>4</sub> , 3,85 н. K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 20- 30 г/л NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ) Pyrophosphate (0,72 н. CuSO <sub>4</sub> , 3,85 н. K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 20- 30 g/l NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> )	-	0,68	-	1,93
Пирофосфатный без NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> ; Pyrophosphate without NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	-	0,47	-	1,39
Цианистый (0,94н. CuCN и 0,2н. NaCN <sub>своб</sub> ) Cyanide electrolyte (0,94н. CuCN and 0,2н. NaCN <sub>free</sub> )	0,23	-	0,68	-
Цианистый электролит (0,94н. CuCN и 0,45н. NaCN <sub>своб</sub> ) Cyanide electrolyte (0,94н. CuCN and 0,45н. NaCN <sub>free</sub> )	0,21	-	0,63	-

**Таблица 3. Распределение тока на деталях при меднении в сульфатном кислом электролите при плотности тока 3 А/ дм<sup>2</sup>, поверхность покрываемых деталей 1 дм<sup>2</sup>**

**Table 3. Current distribution on the details hatcopper plating in acid sulfate electrolyte (current density - 3 A/dm<sup>2</sup>, details surface area – 1 dm<sup>2</sup>)**

Номер сопротивления, через которое ток подается к детали (рис.4) The number of the resistance supplying current for the detail (Fig.4)	Значения токов (А) на деталях, размещенных на рамной подвеске (рис.3), при меднении в сульфатном кислом электролите (1,5н. CuSO <sub>4</sub> + 1,5н. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) The current's value on the detail's place on the plate-and-frame suspension bracket (Fig.3) during copper coating in the acid sulfate electrolyte (1,5n. CuSO <sub>4</sub> + 1,5n. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
	Стержни подвески изготовлены из углеродистой стали The rod of the suspension bracket made of carbon steel	Стержни подвески изготовлены из латуни The rod of the suspension bracket made of brass
13	3,08526459	3,04501451
14	3,03446139	3,02041385
15	3,08526459	3,0450145
16	3,08526459	3,04501451
17	3,03446139	3,02041385
18	3,08526459	3,0450145
19	2,94784996	2,9711871
20	2,89930948	2,9471829
21	2,94784996	2,9711871
22	2,94784996	2,9711871
23	2,89930948	2,9471829
24	2,94784996	2,9711871

равномерности распределения тока между однотипными деталями, находящимися на подвесках при нанесении покрытий.

Использованный прием оценки степени неравномерности распределения тока оказался, несмотря на принятые упрощения, чувствительным к природе электролита. В тех случаях, когда поляризуемость процесса электроосаждения невысокая, степень неравномерности заметно повышается. Это справедливо для всех случаев, представленных в таблицах, но особенно четко просматривается при анализе результатов для электролитов меднения: переход от кислого сульфатного электролита меднения к пиррофосфатному и цианидному, для которых резко возрастает поляризуемость [6], степень неравномерности распределения тока между деталями, находящимися на одной подвеске, снижается.

**Заключение**

Приведены методика и результаты расчетов распределения тока между деталями, располагаемыми в гальванических ваннах при нанесе-

нии покрытий на подвесках стержневого и рамного типа. Проведенные расчеты для процессов меднения, цинкования и никелирования показали, что степень неравномерности распределения тока между однотипными деталями, размещенными на стержневой и рамной подвеске, в условиях принятых при расчетах, может превышать 20%. Неравномерность снижается при переходе при меднении и цинковании к электролитам пиррофосфатным и цианидным. Снижение неравномерности наблюдается и при использовании в конструкции более проводящих материалов (латунь - вместо углеродистой стали). Приведенные данные показывают важность применения расчетов при подборе сечения проводящих ток элементов типовой оснастки. Такие расчеты позволяют улучшить качество покрытий за счет повышения равномерности толщины слоя металла на деталях, одновременно завешиваемых на подвески стержневого и рамного типа.

Следует также отметить, что описанная методика расчета может быть использована для решения и некоторых других задач в проектировании технологической оснастки. В частности, могут



быть рассчитаны такие значения сопротивлений элементов рамной подвески, которые обеспечивают наиболее равномерное распределение тока между деталями, например, в крупносерийном производстве многослойных покрытий, когда поляризационные характеристики процессов на разных операциях могут существенно отличаться.

Описанная схема расчетов может быть также основой для статистического моделирования при оценке влияния на показатели технологической точности гальванических процессов случайных изменений контактных сопротивлений вследствие естественного износа оснастки в процессе ее нормальной эксплуатации. Авторы предполагают показать это в последующих публикациях.

#### **Литература**

1. Андреев И.Н., Халитова Ф.А. В сб.: Прикладная электрохимия. Теория, технология и защитные свойства гальванических покрытий. Казань.: КХТИ, 1980, с.60.

2. Андреев И.Н. В сб.: Прикладная электрохимия. Теория, технология и защитные свойства гальванических покрытий. Казань.: КХТИ, 1983, с.62.

3. Андреев И.Н., Валеев Н.Н., Мищенко М. С. Защита металлов, 1985, т. 21, № 5, с. 809.

4. Гибкие автоматизированные гальванические линии: справочник. Ред. Зубченко В.Л. – М.: Машиностроение, 1989.- 672с (см. с.181).

5. Андреев И.Н. Технологическая оснастка для гальванических линий (учебное пособие). – Казань.: Изд-во КГТУ, 2006. – 120с.

6. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. – М.: Химия, 1979. – 351 с.

**Казанский государственный технологический университет, г. Казань, Россия**  
**The Kazan state technological university, Kazan, Russia**

## **Определение концентрации и стабильности некоторых блескообразующих добавок в слабокислом хлоридно-аммонийном электролите цинкования**

**Солодкова Л.Н., Ващенко С.В.**

На приборе КОРИАН-3, используя метод циклической вольтамперометрии со стравливанием осадка, разработали методики количественного определения компонентов блескообразующих композиций (эмульгатора и блескообразователя), применяемых в хлоридно-аммонийных электролитах цинкования. Исследована стабильность и эффективность действия 4-х пар композиций, применяемых в России в качестве блескообразующих добавок в указанных электролитах. На примере одной из композиций показано, что эффективность действия ее компонентов может необратимо снижаться в результате несбалансированного соотношения концентраций компонентов, температурной неустойчивости и старения.

## **Determination of the Concentration and the Stability of Some Brighteners in a Weak-acid Ammonium Chloride Zinc Plating Bath**

**Solodkova L.N., Vashenko S.V.**

Effects of four double combinations of brighteners systems (aqueous emulsions) used now in Russia on the quality of zinc coatings (Table 1) and the deposition rate (Fig.1) has been studied. Both components of the additive (brightener and emulsifier) have been shown to inhibit the deposition rate the emulsifier being stronger inhibition rather than the brightener (Figs.1 and 2). Using "Corian-3" analyzer and cyclic voltammetry method of deposit stripping (Fig.4) methods of quantitative determination of the components of additives used in ammonium chloride baths have been developed. All four emulsifiers studied were shown to be strong inhibitors of the deposition process – their efficiencies (A) which characterize the degree of the inhibiting action were very

high – 75-90% (Fig.4). A value is expressed by the following formula:  $A=(1-Q/Q_0)*100\%$ , where Q and  $Q_0$  are the deposition rates in the presence (Q) and in the absence ( $Q_0$ ) of the additive. Determination of an optimum concentration of an additive has been shown possible on the basis of the relationship between the A value and the concentration of the additive in the plating solution (Fig.5). Chemical stability, consumption rate and the efficiency as a function of time have been studied. Using as an example one of the additives its chemical stability was shown to decrease irreversibly due to improper concentration ratio of its components, as well as due to ageing and thermal instability (Fig.6, Table 2).

### **Введение**

В последние годы электроосаждение цинковых покрытий из слабокислых электролитов получило широкое распространение в промышленности благодаря целому ряду их положительных характеристик. Так, цинковые покрытия из слабокислых электролитов легко поддаются хромированию, отличаются высокой коррозионной стойкостью, прочностью сцепления с основой и

неплохой равномерностью [1]. Цинкование из слабокислых электролитов сопровождается низким наводороживанием основы, т.к. осаждение цинка происходит с выходом по току, близким к 100%. Кроме того, из слабокислых электролитов цинк можно осаждать на чугун, цинковые сплавы. Из слабокислых электролитов с блескообразующими добавками осаждаются высокоблестящие цинковые покрытия [1].

Применяемые в слабокислых хлоридно-ам-

монийных электролитах цинкования органические добавки, как правило, представляют собой композиции нескольких веществ [2]. Основными компонентами таких композиций являются: блескообразователь – водонерастворимое органическое соединение – и неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ), которое обеспечивает образование устойчивой эмульсии блескообразователя [2].

Стабильность водной эмульсии достигается оптимальным соотношением концентраций блескообразователя и эмульгатора, содержанием основных компонентов и температуры электролита [3].

При эксплуатации электролитов в промышленности основной блескообразователь расходуется по электрохимическому механизму (восстанавливается на катоде), а также за счет уноса с деталями и оснасткой. В связи с этим требуется постоянный количественный контроль содержания эмульгатора и блескообразователя.

Целью данной работы была разработка методики раздельного количественного определения блескообразователя и эмульгатора в слабокислом хлоридно-аммонийном электролите цинкования, изучение стабильности добавок и проведение сравнительной оценки эффективности их действия.

### **Методика экспериментов**

Исследования проводились на приборе «КО-РИАН», позволяющем контролировать концентрацию органических добавок в электролитах для осаждения металлов методом циклической вольтамперометрии со стравливанием металлического осадка (CVS-метод [4]) [5]. В основе метода лежит способность органических добавок влиять на скорость осаждения металла – тормозить или ускорять процесс. О концентрации добавки можно судить по изменению скорости осаждения металла, величина которой тем резче изменяется, чем большее количество добавки вводится в электролит (или расходуется). Скорость осаждения металла в виде аналитического сигнала измеряется на приборе «КОРИАН» [5].

Измерения проводились в трехэлектродной ячейке. В экспериментах использовались: платиновый вращающийся дисковый микрокатод (индикаторный электрод), платиновый вспомогательный электрод и хлоридсеребряный электрод сравнения. Рабочая поверхность индикаторного электрода составляла  $2 \times 10^{-3} \text{ см}^2$ . Скорость вращения электрода – 2500 об/мин. Потенциалы даны относительно хлоридсеребряного электрода (х.с.э.).

Содержание основных компонентов хлоридно-аммонийного электролита поддерживалось постоянным (в г/л):  $\text{ZnCl}_2$  70;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  180;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  20; pH 5,0; t 18°C.

### **Результаты и их обсуждение**

Для исследований были выбраны четыре композиции (добавки), применяемые в этих электролитах в промышленности России. Во избежание рекламирования какой-либо из исследованных композиций далее они обозначены номерами.

Предварительные измерения в ячейке Хулла (объем 267 мл, ток 1А, время электролиза 10 мин) показали, что в присутствии всех композиций осаждаются равномерные блестящие цинковые покрытия в интервале плотностей тока от 0.1–0.5 до 4–5 А/дм<sup>2</sup> (табл.1). Видимое различие между цинковыми покрытиями состояло в более блестящих осадках, полученных из электролитов с композициями №1 и №4. Нужно отметить, что измерения в ячейке Хулла дают лишь качественную характеристику процесса и не позволяют регистрировать количественно величину эффективности действия каждой из добавок.

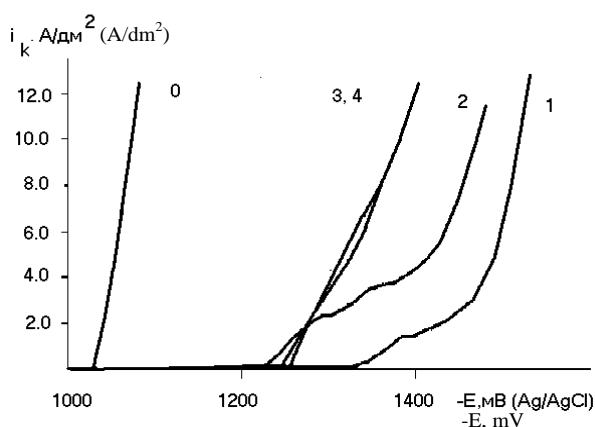
**Таблица 1. Интервалы рабочих плотностей тока при которых осаждаются равномерные блестящие осадки из хлоридно-аммонийного электролита, содержащего различные композиции добавок**

Композиции добавок	№1	№2	№3	№4
$i_k, \text{ А/дм}^2$	0.05 – 5.0	0.2 – 4.0	1.0 – 4.0	0.5 – 4.0

Исследование влияния композиций №№ 1 – 4 на катодную поляризацию при осаждении цинка показало, что все они ингибируют скорость осаждения металла (рис.1). Высокая поляризуемость, особенно в области рабочих плотностей тока в хлоридно-аммонийном электролите с добавками №1 и №2, свидетельствует о достаточно хорошей рассеивающей способности этих электролитов. По степени ингибирования катодного процесса при одинаковой концентрации добавок в электролите наибольшим тормозящим эффектом обладает композиция №1. В области рабочих плотностей тока в ее присутствии потенциал осаждения цинка смещается ~ на 330 – 440 мВ в отрицательную область по сравнению с электролитом, не содержащим добавку (рис.1, кривые 0 и 1). Все другие добавки при такой же концентрации в растворе практически в равной степени тормозят скорость катодного процесса.

Наибольшее ингибирование скорости осаждения цинка происходит под действием эмульгатора, а блескообразователь дополнительно тормозит катодный процесс, но в меньшей степени.

Способность исследованных добавок влиять на скорость катодного процесса была использована для разработки количественного анализа блескообразующих добавок CVS-методом. Методики ана-



**Рис. 1.** Потенциодинамические кривые катодной поляризации в хлоридно-аммонийном электролите цинкования с различными добавками.

Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.  
Концентрация добавки 30 мл/л. 0 - без добавки; 1 - №1; 2 - №2; 3 - №3; 4 - №4.

**Fig. 1.** Potentiodynamic cathode polarization curves for ammonium chloride zinc plating bath with various additives. Potential sweep 100 mV/s. Additive concentration 30 ml/l. 0 - without additive; 1 - №1; 2 - №2; 3 - №3; 4 - №4.

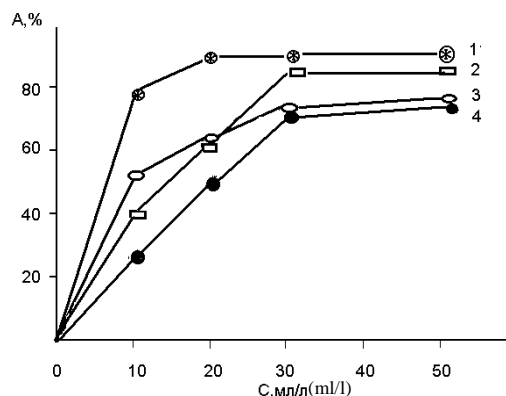
лиза каждого компонента (блескообразователя и эмульгатора) обеспечивали высокую точность (ошибка не более 10%), чувствительность (определение 0,01 мл/л) и воспроизводимость результатов.

Для количественной обработки полученных из вольтамперограмм результатов использованы специальные калибровочные методы. Так, например, для определения концентрации эмульгатора использовался метод титрования с разбавлением, а для расчета концентрации блескообразователя – метод линейной аппроксимации [6]. Разработанный метод циклической вольтамперометрии со сравнением металлического осадка (CVS-метод) позволяет определять концентрацию каждой из составляющих эмульсии независимо от присутствия второго компонента.

Разработанные методики, заложенные в виде программ в прибор «КОРИАН», позволили количественно оценить эффективность действия добавок (А), характеризующую степень ингибирования катодного процесса под действием добавок и вычисляемую по формуле:  $A = (1 - Q/Q_0) \times 100\%$ , где Q - аналитический сигнал, характеризующий скорость осаждения цинка в присутствии добавки, Q<sub>0</sub> - аналитический сигнал, характеризующий скорость осаждения цинка в отсутствии до-

бавки. Если в электролите нет добавки, А равно нулю. При полном ингибировании катодного процесса, когда прекращается осаждение металла, эффективность действия добавки составляет 100%. Контроль А важен в качестве количественной характеристики свойств органического вещества, особенно при изменении стабильности добавки и большом расходе ее в процессе осаждения металла.

На рис.2. представлено изменение эффективности действия эмульгаторов (А) в зависимости от их концентрации в хлоридно-аммонийном электролите цинкования. Видно, что с увеличением концентрации эмульгатора в каждой из добавок эффективность их действия растет и после достижения определенной концентрации больше не меняется. При концентрации 10 мл/л эмульгатор, содержащийся в добавке №1, имеет эффективность 78%, в то время как А эмульгаторов остальных добавок не превышает 40-50%. Эмульгатор добавки №1 уже при концентрации 20 мл/л имеет А 90% и практически не меняется при дальнейшем увеличении концентрации. На постоянное значение эффективности, равное 85%, эмульгатор добавки №2 выходит при концентрации 30 мл/л, а эффективность эмульгаторов добавок №3 и №4 соответствует максимальному значению А ~ 75%. Представленные на рис.2 данные количественно подтверждают, что наилучшей ингибирующей способностью обладает электролит цинкования с добавкой №1 (рис.1).



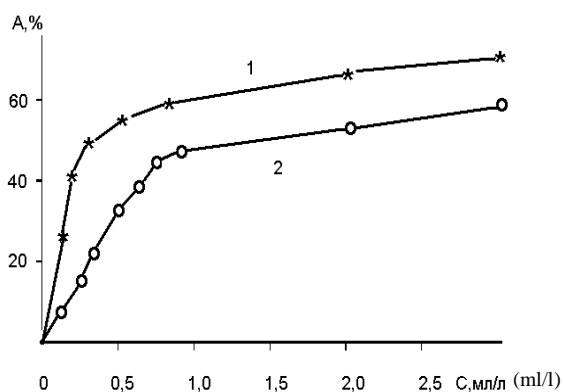
**Рис.2.** Зависимость эффективности действия (А) различных эмульгаторов от их концентрации в хлоридно-аммонийном электролите цинкования.

Эмульгатор добавки: 1 - №1; 2 - №2; 3 - №3; 4 - №4.  
**Fig.2.** Effect of emulsifier concentration on its efficiency (А) for various additives. 1 - №1; 2 - №2; 3 - №3; 4 - №4

Полученные зависимости эффективности действия эмульгаторов от их концентрации в добавке и, соответственно, в электролите позволяют выбрать оптимальную концентрацию каждого из них для нанесения равномерных цинковых покры-

тий хорошего качества. Превышение оптимальной концентрации эмульгатора, как правило, вызывает с одной стороны усиление пенообразования, а с другой – его высаливание и снижение концентрации в растворе. Слишком малая концентрация эмульгатора может вызвать пригары при высоких плотностях тока, формирование тусклопокрытия, образование пузырей и т.д.

Разработанный метод позволяет также оценить эффективность действия блескообразователя и выбрать его оптимальную концентрацию. На рис.3 представлены зависимости эффективности действия **A** блескообразователей двух добавок №1 и №2 от их концентрации в хлоридно-аммонийном электролите цинкования. Видно, что с увеличением концентрации эффективность действия обоих блескообразователей сначала резко растет и, начиная с 0.5 мл/л **A** №1 и с 1.0 мл/л **A** №2, мало меняется. Эти зависимости позволяют выбрать оптимальную концентрацию каждого блескообразователя, превышение которой может вызвать увеличение хрупкости, внутренних напряжений в покрытии и, в конечном счете – питтингообразование и шелушение покрытия. Низкое содержание блескообразователя приводит к его быстрому расходу и не обеспечивает надлежащего качества покрытия.



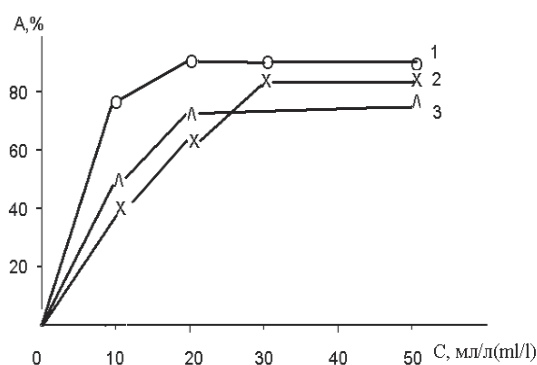
**Рис.3.** Зависимость эффективности действия (**A**) блескообразователей от их концентрации в хлоридно-аммонийном электролите цинкования. Эмульгатор 30 мл/л. Блескообразователь добавки: 1. - №1; 2. - №2.  
**Fig.3.** Effect of brightener concentration on the efficiency (**A**). Concentration of the emulsifier 30 ml/l. Brightener: 1. - №1; 2. - №2.

Таким образом, метод количественного анализа компонентов добавок в сочетании с измерениями эксплуатационных свойств покрытий является хорошим инструментом при разработке оптимального состава блескообразующих композиций. Метод позволяет оценить стабильность добавок, их расход при электролизе, а также влияние

на эффективность их действия такого важного фактора, как температура.

На примере добавок №1 и №2 была изучена химическая стабильность их компонентов в электролите без электролиза. Периодические измерения концентраций и **A** эмульгаторов добавок №1 и №2 показали, что они стабильны в течение трех месяцев. И только через 6–8 месяцев эмульгаторы снижали свою эффективность. Химическая стабильность блескообразователей, входящих в состав этих добавок, меняется быстрее. Уже через 8 суток концентрация блескообразователя добавки №1 снижается в 1.3 раза, а №2 – в 1.5 раза.

Стабильность добавок может меняться не только в электролите, но и при длительном хранении. Это выражается в снижении ингибирующего действия добавки, а, следовательно, в ухудшении качества покрытий. На рис.4 показано падение эффективности действия эмульгатора №1 после 8-ми месяцев хранения одной и той же партии добавки (ср.кр.1и 3). Эффективность действия эмульгатора №1 после 8-ми месяцев хранения уступает **A** эмульгатора №2 из свежеприготовленной партии добавки (рис.4,кр.2 и3).

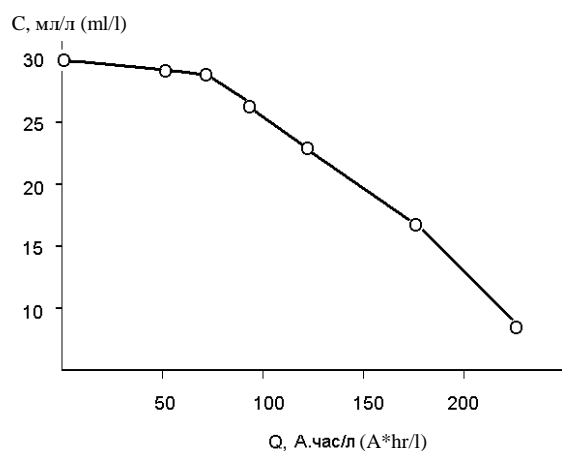


**Рис.4.** Зависимость эффективности действия (**A**) эмульгаторов №1 и №2 от их концентрации в электролите цинкования. Эмульгатор добавки: 1. - №1; 2. - №2 (свежеприготовленные); 3. - №1 (после 8 месяцев хранения).  
**Fig.4.** Efficiency (**A**) of emulsifiers №1 and №2 depend on their concentration. 1. - №1; 2. - №2 (as prepared); 3. - №1 (after storage for 8 months)

Увеличение концентрации эмульгатора №1 не позволяло получить эффективность его действия, равную первоначальной. Причиной этого, вероятно, являются необратимые изменения, которые происходят с эмульгатором №1 при старении. Этот факт должен учитываться как производителями добавок, так и потребителями.



Добавки, улучшая технологические характеристики в слабокислых электролитах цинковании, вызывая блеск покрытия, претерпевают изменения при электролизе (окисляются, восстанавливаются) и включаются в покрытие [7,8]. При этом расход эмульгатора при электролизе происходит более медленно, чем блескообразователя. Например, если расход блескообразователя составляет 0.1-0.15 мл за 1 А\*ч/л, то концентрация эмульгатора существенно не меняется при пропускании через электролит  $\sim 75$  А\*ч/л (рис.5). Когда количество электричества превышает  $\sim 75$  А\*ч/л, содержание эмульгатора в электролите заметно падает (рис.5). Этот факт нужно учитывать прежде всего производителям добавок, которые иногда поставляют готовую эмульсию, представляющую смесь блескообразователя и эмульгатора. Более быстрый расход блескообразователя и частая бесконтрольная корректировка добавки может привести к накоплению в электролите эмульгатора сверх допустимой концентрации и как следствие – его высаливание, нарушение оптимального соотношения компонентов добавки и ухудшение качества покрытия. Кроме того, повышенное содержание ПАВ может вызвать хрупкость покрытия.

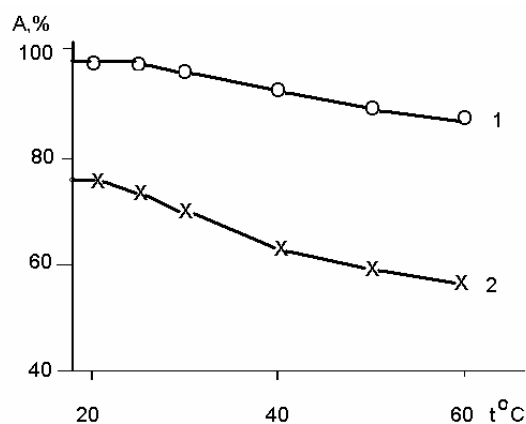


**Рис. 5. Зависимость концентрации эмульгатора №1 от количества электричества, пропущенного через хлоридно-аммонийный электролит при  $t$  18°C.**  
**Fig.5. Effect of charge passed on the concentration of the emulsifier №1,  $t$  18°**

На стабильность эмульсий в слабокислых хлоридно-аммонийных электролитах, кроме содержания основных солей (этот фактор в данной статье не рассматривается), сильное влияние оказывает температура. Известно, что добавки, приготовленные на неионогенных ПАВ, при нагревании претерпевают процесс дегидратации и выпадают в осадок [9]. Это выражается в помутнении раствора и в конечном итоге является причиной

ухудшения качества покрытий. Поэтому разработчики технологий блестящего цинкования из слабокислых хлоридно-аммонийных электролитов всегда указывают предельную допустимую температуру электролиза.

Рассмотрим на примере добавки №1, как влияет температура на эффективность действия каждой из ее составляющих – блескообразователя и эмульгатора (рис.6). С повышением температуры до 60°C эффективности эмульгатора (рис.6, кр.1) и блескообразователя (рис.6, кр.2) снижаются. При этом уже при 40°C наблюдается заметное помутнение раствора, обусловленное дегидратацией эмульгатора. Охлаждение раствора до 18°C приводит к исчезновению помутнения и восстановлению эффективности эмульгатора, что характерно для неионогенных ПАВ [9]. Что касается блескообразователя, то его эффективность и концентрация восстанавливаются не после каждой температуры прогрева. Так, через сутки после прогрева при 40°C концентрация блескообразователя восстанавливается полностью (табл.2). В то же время прогрев при 55°C в течение часа приводит к необратимым изменениям – концентрация блескообразователя и эффективность его действия снижаются и не восстанавливаются (табл.2).



**Рис. 6. Зависимость эффективности действия (А) эмульгатора (1) и блескообразователя (2) добавки №1 от температуры прогрева электролита цинкования.**  
**Fig.6. Effect of solution temperature on the efficiency (А) of the emulsifier (1) and brightener (2) for the additive №1**

Данные, представленные в табл.2, характеризуют устойчивость блескообразователя №1 при повышении температуры до довольно высоких значений. Блескообразователи остальных добавок устойчивы лишь при температурах, не превышающих 38-40°C.

В заключение следует отметить, что разработанные методики в виде программ анализа ком-

**Таблица 2. Изменение концентрации блескообразователя добавки №1 после прогрева электролита в течение 1 часа при различных температурах**

Температура прогрева	40°C		55°C		
Время выдержки при 18 °С, час	1	24	1	3	24
Исходная концентрация блескообразователя					
С 1.1мл/л	0,79	1,0	0,60	0,68	0,69
С 3.0мл/л	-	-	1,70	1,88	1,90

понентов добавок, введены в прибор «КОРИАН». С помощью прибора «КОРИАН», управляемого персональным компьютером, анализ добавок полностью автоматизирован. Результаты анализа выдаются в цифровом виде и графически.

Высокая информативность описанного метода позволяет оценить не только эффективность и количественное содержание добавок в хлоридно-аммонийных электролитах, но также найти оптимальное соотношение между эмульгатором и блескообразователем и изучить стабильность блескообразующей композиции в электролите и при хранении. Все это позволяет не только получать покрытия постоянного качества с оптимальными эксплуатационными характеристиками, но и повысить экономичность процесса нанесения металлических покрытий за счет снижения расхода дорогостоящих органических веществ.

#### **Литература**

1. Лошкарев Ю.М., Коваленко В.С. Гальванотехника и обработка поверхности. -1993. -2, №2. –С.37.
2. Харламов В.И., Рогов А.М., Смирнов К.Н.

Гальванотехника и обработка поверхности. -2006. -14, №1. –С.19.

3. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение. Л.:Химия.1981. -304 с.

4. Tench D., Ogden C. J. Electrochem.Soc. -1978. -125, № 2.-Р.194

5. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н Гальванотехника и обработка поверхности. -1993. -2, №2. –С.46.

6. Solodkova L., Kudryavtsev V., Hauser R. Galvanotechnik. – 2001. 92 №7.- S.1820; №8.- S.2080

7. Гринцявичене Л.С., Матуляускене Д.Ю., Якобсон С.С., Матулис Ю.Ю. Сб. Исследования в области осаждения металлов. Вильнюс. -1981.-С.119.

8. Гринцявичене Л.С., Бернотене Г.Ю., Моцкуте Д.В., Якобсон С.С. Сб. Исследования в области осаждения металлов. Вильнюс. -1983.-С.93.

9. Шенфельд Н. Неионогенные моющие средства. М.: Химия. 1965. -487 с.

**ИФХЭ РАН, Москва, Россия**

**Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, National Academy of Science, Moscow, Russia**

# Контроль состава раствора обезжиривания алюминия

Селиванов В. Н.

Предложен метод анализа раствора обезжиривания алюминия с использованием смешанного кислотного-основного индикатора, позволяющий значительно снизить трудоемкость и повысить точность количественного определения компонентов. Заостряется внимание на процессе потери кристаллической воды тринатрийфосфата, что влияет на результаты анализа.

## Analysis of Aluminium Cleaning Solution

Selivanov V.N.

Method of analysis of aluminium cleaning solutions with the use of a mixed acid-base indicator has been proposed. It allows to reduce labour cost and to reach better accuracy in the quantitative determination of components. Attention is focused on the process of dehydration of crystalline trisodium phosphate which may affect the results of the analysis.

Качество гальванических покрытий и некоторые эксплуатационные характеристики деталей с покрытиями в известной мере зависят от того, насколько рационально были выбраны способы подготовки металла основы и как тщательно они выполнялись. Это же относится и к контролю состава травильных, моющих и обезжиривающих растворов, используемых в производстве. В связи с этим возникает задача разработки новой и рационализации уже имеющейся нормативной документации, регламентирующей проведение химического анализа рабочих растворов, получение точных результатов и их воспроизведение с минимальными затратами производственных мощностей. При этом, разрабатываемая документация должна не только отвечать перечисленным выше требованиям эргономики, но и соответствовать требованиям безопасности лабораторных работ, а также учитывать случайные и не зависящие от лаборанта факторы, влияющие на ход анализа. К таким факторам относятся условия внешней среды (освещенность, температура воздуха, атмосферное давление), личностные особенности самого лаборанта (например – цветовосприимчивость рецепторов глаза и другие подобные индивидуальные физиологические различия) и, что немаловажно, условия и особенности самого технологического процесса, в котором применяется анализируемый рабочий раствор. Такой комплексный подход был использован, в частности, при переаттестации методики анализа раствора обезжиривания алюминия состава: тринатрийфосфат ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 30-70 г/дм<sup>3</sup> и карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 10-20 г/дм<sup>3</sup>.

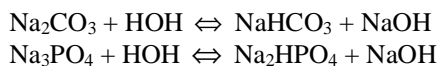
До недавнего времени на предприятии использовалась методика, по которой карбонат на-

трия и тринатрийфосфат определялись титриметрически из одной пробы. При этом карбонат натрия и тринатрийфосфат предварительно осаждали раствором хлорида бария, а затем осадок растворяли децинормальным раствором соляной кислоты в присутствии индикатора метилового оранжевого. Углекислоту удаляли кипячением и образовавшуюся фосфорную кислоту титровали децинормальным раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора фенолфталеина.

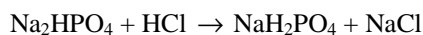
В ходе работы были выявлены недостатки данного метода анализа раствора обезжиривания алюминия. В частности, при титровании фосфорной кислоты раствором гидроксида натрия наблюдается сильное помутнение раствора (образование бария фосфорнокислого двухзамещенного по реакции  $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaHPO}_4 \downarrow + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ) и растянутая, нечеткая конечная точка титрования по фенолфталеину. Следует отметить, что препарат  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  принадлежит к веществам II класса опасности по ГОСТ 12.1.007 – 76. Принимая во внимание вышеизложенное, раствор хлорида бария был исключен из пользования, а анализ раствора обезжиривания был проведен, основываясь на методике ОСТ 95 2171 – 88 п. 1.2, разработанной для моющего раствора, компонентами которого являются гидроксид натрия ( $\text{NaOH}$ ), карбонат натрия ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и тринатрийфосфат ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) [2]. В данном случае опробован вариант: титрование пробы децинормальным раствором соляной кислоты по индикатору фенолфталеину (определение содержания  $\text{NaOH}$ ), затем по индикатору метилового оранжевого (определение содержания  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и, после удаления углекислоты ки-

пячением, титрование пробы децинормальным раствором гидроокиси натрия по индикатору фенолфталеину (определение содержания  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ).

В случае раствора обезжиривания алюминия гидроокись натрия не является заложённым в раствор компонентом и щелочность раствора будет лишь производной гидролиза в водной среде карбоната натрия и трехзамещенного фосфата натрия по уравнениям:



Учитывая это, была произведена замена титрования гидроокиси натрия децинормальным раствором соляной кислоты на предварительную нейтрализацию анализируемой пробы тем же реагентом по индикатору фенолфталеину. Однако, в этом случае был обнаружен другой недостаток предложенного метода: при титровании (1/3 эквивалента тринатрийфосфата) децинормальным раствором соляной кислоты рН раствора в точке эквивалентности равен 4,33,



в то время как интервал перехода окраски метилового оранжевого составляет 3,1 – 4,4 [3]. В результате, учитывая изменение освещенности (дневной или искусственный свет) и различную восприимчивость цветовых рецепторов глаза у отдельных людей, возникает трудность визуального установления конечной точки титрования. Идеальным для данных целей являлся бы индикатор, резко меняющий окраску в диапазоне рН 4,3 – 4,4 и не мешающий определению тринатрийфосфата при титровании его раствором гидроокиси натрия с индикатором фенолфталеином. При анализе литературных данных было найдено, что наиболее полно таким требованиям соответствует смешанный индикатор, приготовленный из индикаторов бромкрезолового зеленого и метилового оранжевого. Эта смесь индикаторов была предложена еще в 1938 г. коллективом авторов Pierre W. H., Tully N., Ashburn H. V. для установления эквивалентной кислотности и основности искусственных удобрений [3]. Hull F. M. (1939) также нашел, что смесь бромкрезолового зеленого с метиловым оранжевым удобна для определения общей щелочности [3]. При отработке анализа раствора обезжиривания алюминия была использована смесь индикаторов следующего состава: 1 часть 0,1% водного раствора метилового оранжевого, 5 частей дистиллированной воды и 1 часть 0,1% спиртового раствора бромкрезолового зеленого. В точке эквивалентности при рН 4,3 – 4,4 смешанный индикатор меняет окраску от

зеленого до желтого цвета с небольшим оттенком зеленого, и от одной капли децинормального раствора соляной кислоты до чистого желтого цвета. Другим преимуществом данной смеси индикаторов явилось то, что она не мешает титрованию натрия фосфорнокислого однозамещенного щелочью с индикатором фенолфталеином: в этом случае в конечной точке титрования окраска раствора резко меняется из зеленовато-голубого до фиолетово-красного цвета.

По результатам работы была разработана и аттестована метрологической службой ФГУП «ПО» СТАРТ» методика анализа раствора обезжиривания алюминия, показатели точности которой представлены в таблице 1.

Следует отметить возможность получения завышенных результатов, что, как установлено, связано с процессом выветривания кристаллизационной воды из препарата тринатрийфосфата. Данное явление отмечено в трудах Ф. И. Котик, которая даже предлагает периодически анализировать препарат на содержание основного вещества и количества молекул воды в его составе [4], а также в работе Карякина Ю. В. и Ангелова И. И. [5].

Для приготовления контрольного раствора, необходимого для проведения исследования, тринатрийфосфат был получен методом его перекристаллизации из насыщенного раствора покупного препарата, используемого в производстве для приготовления рабочих обезжиривающих растворов. Растворимость свободного от гигроскопической влаги тринатрийфосфата ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) в граммах на 100 г воды при температуре 0 – 100°C по данным Ю. Ю. Лурье [6] представлена в таблице 2.

Анализ перекристаллизованного препарата после трехдневной сушки на воздухе проводили по ГОСТ 201 – 76, п. 3. 4 и расчет результатов определения производили на содержание оксида фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$ . После этого, полученный препарат был перенесен в сухую стеклянную посуду, закрыт крышкой и оставлен на хранение в помещении химической лаборатории (присутствовало естественное и искусственное освещение, принудительная вентиляция,  $t 20 \pm 5$  °C). Перекристаллизированный препарат тринатрийфосфата затем дважды анализировали по вышеуказанной методике на предмет содержания в нем оксида фосфора  $\text{P}_2\text{O}_5$  с интервалами  $\approx 1$  месяц (таблица 3).

Расчеты, сделанные на основе полученных данных, показывают, что в условиях лаборатории при хранении в течение 2 месяцев может происходить потеря до 4,5% кристаллизационной воды тринатрийфосфата (в норме массовая доля кристаллизационной воды в препарате должна составлять  $\approx 56,8$  %), чему косвенно свидетельствуют данные,

Таблица 1

Измеряемые величины, единица измерения	Диапазон измерений, г/дм <sup>3</sup>	Погрешность измерений (при необходимости ее составляющие) доверительная вероятность 0,95			Нормативы контроля	
		<sup>b</sup> Sr	Θ <sub>Σ</sub> отн.	δ <sub>Σ</sub> , %	d, г/дм <sup>3</sup>	D, г/дм <sup>3</sup>
Массовая концентрация, г/дм <sup>3</sup>						
Карбонат натрия	10 – 20	0,0312	0,050	6,6	0,086 · $\bar{X}_n$	0,039 · X <sub>ср</sub>
Тринатрийфосфат	30 – 50	0,0172	0,032	4,0	0,048 · $\bar{X}_n$	0,056 · X <sub>ср</sub>
	50 – 70	0,0139	0,061	6,4	0,039 · $\bar{X}_n$	0,090 · X <sub>ср</sub>

Таблица 2

Температура °С	0	10	20	30	40	50	60	80	100
Растворимость Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O, г/100г воды	1,5	4,1	11	20	31	43	55	81	108

Таблица 3

Время	До перекристаллизации	Сразу после перекристаллизации	Через 1 месяц	Через 2 месяца
Содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (среднее из 3 проб), %	20,53	18,70	19,73	20,62

представленные в таблице № 3 В условиях цеха, при хранении тринатрийфосфата в мешках из плотной бумаги, потеря кристаллизационной воды тринатрийфосфатом может идти, вероятно, еще быстрее.

Применение комплексного подхода в процессе разработки настоящей методики анализа раствора обезжиривания алюминия позволило значительно снизить сложность ее выполнения для рядовых исполнителей, повысить производительность труда, вывести из рабочего процесса некоторые потенциально опасные вещества, а также показало необходимость детального исследования поведения тринатрийфосфата в условиях производственного цеха, как фактора, существенно влияющего на состав рабочего раствора.

#### Литература

1. Вредные вещества в промышленности: Справочник / под ред. Н. В. Лазарева. Л.: Химия. 1971. – 624 с.
2. Отраслевой стандарт: ОСТ 95 2171 – 88 /

Электролиты и растворы обезжиривания и оксидирования. Методы анализа.

3. Indicators / Edited by Edmund Bishop. Department of Chemistry, University of Exeter. Pergamon Press. Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig. 1972.

4. Котик Ф. И. Ускоренные методы анализа электролитов гальванических ванн и ванн химико-термической обработки. Казань: ВНИИТнасосмаш. 1969. – 197 с.

5. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. – 408 с.

6. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. 1971. – 456 с.

**ФНПЦ ФГУП «ПО «СТАРТ», г. Заречный Пензенской обл., Россия**  
**Company PO "Starf", Zarechny, Penza province, Russia**



## **Утилизация электрохимических отходов в технологии производства силикатной краски**

**Разговоров П.Б, Прокофьев В.Ю., Смирнов К.В.**

Рассмотрена возможность утилизации шламовых паст электрохимических производств в составе композиций на основе натриевого жидкого стекла, дополнительно включающих модификаторы карбамид и бутадиенстирольный латекс. Предложена технологическая схема получения экологически малоопасной краски, обладающей повышенными защитно-декоративными свойствами при обработке бетонных, асбоцементных, оштукатуренных и кирпичных поверхностей.

### **Utilization of Electrochemical Waste in the Production of Silicate Paint**

**Razgovorov P.B., Prokofjev V.Ju.,  
Smirnov K.V.**

Similarity in the chemical composition of electrochemical solid waste and inorganic additives used in the production of silicate paint allows to add of sludge containing  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , etc. into the composition of paints. This addition results in a replacement of conventional pigments, improves protective properties of paints and reduces the costs of paints. Liquid sodium silicate with  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  ratio equal to 2,7-3,2 and density of 1,35-1,41  $\text{g}/\text{cm}^3$  is used as a film-forming component. Liquid paste components react with sodium silicate actively forming strong bonds even without drying. Hardening time is reduced from 7-8 to 5,5-6 hrs (Tabl.1). In the cases when the formulation includes additionally such modifiers as carbamide and butadiene styrene latex they resist the static action of water at  $(20\pm 2)^\circ\text{C}$ . Coatings obtained show high bending strength and cov-

ering ability over the range 110-150  $\text{g}/\text{m}^2$  (for dry film); hardness measured by means of pendulum method reaches 0,39 relative units. Table 2 contains data obtained in "hard" washing off these coatings. Heavy metals content was determined in aqueous extracts from the coatings disposed to the sewage system which were obtained by "hard" washing off (Tabl.2). No hexavalent chromium, nor cadmium were found in waste water, thus silicate-based paint developed has been considered as low dangerous substance. An inexpensive process for the preparation of the paint has been developed (see Fig.). Laboratory and outdoor tests have proved its good protective and decorative properties – first of all in the treatment of the following surfaces: bricks, concrete, asbestos-cement, etc. The coating applied to a wet surface has very good adhesion.

Утилизация отходов электрохимических производств является весьма важной экологической задачей, так как повышенное содержание в сточных водах и, соответственно, в почвах ионов тяжелых металлов (ТМ) приводит к нарушениям природного баланса и загрязнению (контаминированию) растительного сырья за счет образования координационных связей по типу «металл – органический компонент растения».

В работе [1] отмечается, что одним из главных составных элементов малоотходных процес-

сов в электрохимии и гальванотехнике является комплексная переработка невосстанавливаемых отходов (электролитов, шламов) с целью получения полезных продуктов непосредственно на предприятии либо на централизованном пункте сбора. В частности, из соединений Cr (VI) и Cr (III), Fe, Zn и Ni могут быть получены сухие минеральные пигменты различных тонов [1], а технология очистки сточных вод на природном алюмосиликатном сорбенте отечественного месторождения приведена во [2]. В литературных источниках [3, 4] описаны так-

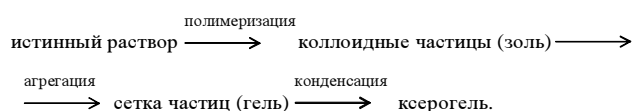
же способы получения ферритизированных гальваношламов с дефектами кристаллической решетки [3], оказывающими влияние на их сорбционные свойства и используемыми для глубокой очистки гальваностокков от ионов ТМ и формования ионообменных материалов на основе шламов (80 мас.%) и органического связующего – акрилатбутадиенстирола (20 мас.%) [4]. Однако следует иметь в виду, что технические решения проблемы утилизации шламовых осадков, основанные на методах ионного обмена и сорбции, зачастую эффективны лишь при ограниченных объемах стоков. В противном случае более актуальным представляется проведение мероприятий по сокращению расхода воды и изменению составов растворов в действующем производстве [5].

Основной предпосылкой введения шламовых осадков или паст в состав строительных материалов является подобие химического строения этих отходов и типовых неорганических добавок. Однако, учитывая возможность вымывания из строительных образцов под действием кислотных дождей такого ксенобиотика, как Cr (VI), исследователи [1, 2] указывают на необходимость предварительного его восстановления до трехвалентного состояния. Большинство технологий утилизации предусматривают также высушивание шламового материала при повышенной температуре и размол до определенной дисперсности, что требует дополнительных трудо- и энергозатрат. В то же время имеются данные [6], что присутствующие в шламах ионы металлов переменной валентности, обладая коагулирующим действием в смесях с жидким стеклом (ЖС), способствуют возникновению новых гидратных образований, влияющих на прочность и деформацию усадки готовых продуктов (красок и т.д.). В итоге общий эффект, наблюдаемый при замене традиционно используемых неорганических добавок, активных по отношению к ЖС, может, наряду с экологичностью, выражаться в улучшении защитных свойств и в удешевлении получаемых материалов.

В этой связи в настоящей работе предлагается утилизировать шламовые пасты без их обезвреживания в технологии производства силикатной краски (СК). СК представляют собой смесь щелочестойких пигментов и наполнителей – мела и талька в растворах водорастворимых силикатов калия или натрия определенной концентрации [7]. Использование в составе композиции жидкого натриевого стекла с отношением  $\text{SiO}_2 / \text{Na}_2\text{O}$ , равным 2,7-3,2, и плотностью 1,35-1,41 г/см<sup>3</sup>, представляется целесообразным исходя из стоимости пленкообразующего. Однако основная проблема при использовании СК на основе натриевого стекла заключается в том, что получаемые из них покрытия не отличаются водостойкостью. Для устранения

этого недостатка в составы композиции краски обычно вводят специально подобранные органический модификатор и наполнитель. Ранее [8] было установлено, что с функцией модификатора успешно справляются карбамид и водные дисперсии бутадиенстирольных латексов (СКС-65-ГП, БС-65-К-3, их смеси), совместное присутствие которых в композиции позволяет работать с растворами натриевого стекла в вышеуказанном диапазоне плотностей даже без изменения состава пигментной части и подбора водоустойчивых отвердителей.

Исследования проводили на образцах шламов электрохимических производств, взятых с различных электрохимических и гальванических предприятий г. Воронежа. Шламы имели пастообразную консистенцию и включали, мас. %:  $\text{Cu}^{2+}$  0,2-2,1;  $\text{Fe}$  (III) 0,7-6,0;  $\text{Ni}^{2+}$  0,01-0,36;  $\text{Zn}^{2+}$  ? 0,08;  $\text{Cr}$  (III) 0,03-0,05;  $\text{Pb}^{2+}$  0,01-0,07;  $\text{Ca}^{2+}$  21,5-26,0; вода – остатальное. Таким образом, в смеси преобладали соединения кальция, железа и, в меньшей степени, меди. Схожие составы [4], как уже отмечалось, при совместном диспергировании в воде с производными бутадиенстирола обладают свойствами ионообменников. Вместе с тем хорошо известно [7], что при взаимодействии с жидким стеклом соединения железа дают водонерастворимые силикаты и образуют на окрашиваемой поверхности твердые прочные пленки. Оксид и гидроксид кальция относятся к добавкам осаждающего типа, обеспечивающим как линейную, так и пространственную полимеризацию силикатов по схеме [9]:



В свою очередь, оксиды и гидроксиды меди обладают способностью улучшать защитно-декоративные характеристики силикатных покрытий [10] и входят в состав бактерицидных композиций.

На основании вышеизложенного были изучены свойства силикатной краски и покрытий из нее на бетонных плитках, стеклянных и металлических пластинах размером 90x120 мм, полученных при замене стандартной пигментной части композиции (нулевая: мел + тальк +  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) на шламовых осадков электрохимических производств (таблица 1).

Компоненты шламовых композиций (1)-(6), довольно бурно реагируя с жидким стеклом, дают связки соответствующих наименований. О степени активности соединений металлов, входящих в состав паст, можно судить по времени отверждения покрытий, сократившемуся с 7 до 5,5-6 ч (таблица 1).

**Таблица 1. Свойства силикатных красок, включающих шламовые пасты, и покрытий на их основе**  
**Table 1. Characteristics of silicate paints, including slime paste, and coatings**  
**on their base**

Номер композиции и отношение ЖС : Мод : ШП*	Наименование показателя				
	Кроющая способность СК, г/м <sup>2</sup>	Время отверждения Пк, ч	Твердость Пк по маятниковому прибору через 24 ч, усл. ед.	Прочность пленки при испытании на изгиб, мм	Стойкость Пк к статическому воздействию воды через 24 ч
(0) Стандартная ПЧ	150	7	0,29	10	без изменений
(1) ЖС:Мод:ШП = 3:2:4	110	6	0,30	10	без изменений
(2) ЖС:Мод:ШП = 4:3:10	110	6	0,32	10	без изменений
(3) ЖС:Мод:ШП = 3:2:9	110	6	0,30	10	без изменений
(4) ЖС:Мод:ШП = 3:2:5	150	5,5	0,39	10	без изменений
(5) ЖС:Мод:ШП = 6:3:11	150	5,5	0,39	10	без изменений
(6) ЖС:Мод:ШП = 3:2:6	150	5,5	0,37	10	без изменений

\* - ЖС – жидкое стекло; Мод – модификатор; ШП – шламовая паста; ПЧ – пигментная часть.

Из таблицы 1 также следует, что все разработанные композиции являются водостойкими. Покрытия из них обладают высокой прочностью на изгиб и укрывистостью в пределах 110–150 г/м<sup>2</sup> (в пересчете на сухую пленку). Твердость покрытий по маятниковому прибору достигает 0,39 усл. ед. – т.е. в среднем на 7–30 % выше таковой для силикатных красок, включающих стандартную пигментную часть.

Особый интерес представляют данные по выделению соединений металлов из образцов силикатной краски. Так, смываемость пленки краски под струей воды, имеющей температуру (20±2)°С, даже при истирании зубной щеткой (ГОСТ 6388-85) в течение 30 с нагрузкой 20 Н ? по методике, разработанной Центральной лабораторией АО «СКИМ» (г. Москва), – находилась в диапазоне 9.2–10.2 %. Расчетное содержание тяжелых металлов в водных вытяжках до поступления их в канализацию после такой «жесткой» смывки покрытий из композиций (1)–(6), представлено в таблице 2.

Атомно-абсорбционный анализ этих вытяжек, выполненный на приборе «Сатурн-2», показал невысокое расхождение расчетных и лабораторных данных по содержанию в них ионов меди,

никеля и железа. Для сравнения в таблице 2 также приведены значения ПДК различных металлов в реках и водоемах рыбохозяйственного значения РФ. Наиболее вредное влияние на живые организмы, как известно, оказывают растворенные в воде соединения кадмия, свинца и хрома (VI). Поэтому важно отметить, что в отвержденном покрытии наблюдается отсутствие как шестивалентного хрома, так и кадмия, и на основании выписанного токсиколого-гигиенического паспорта синтетическая краска отнесена к IV классу опасности (вещества малоопасные). При статическом же воздействии влаги на Пк концентрация загрязняющих веществ в водах, принимаемых в систему канализации, находится в пределах нормативно-допустимых значений.

Разработана технологическая схема получения силикатной краски, пигментная часть которой включает шламовые пасты, упрощенная по сравнению с известной из литературных источников [8, 11]. Процесс изготовления включает три стадии – обработку карбамидом жидкого стекла при определенных условиях, смешение модифицированного жидкого стекла с водой, ШП электрохимических производств и бутадиенстирольным латексом, после чего

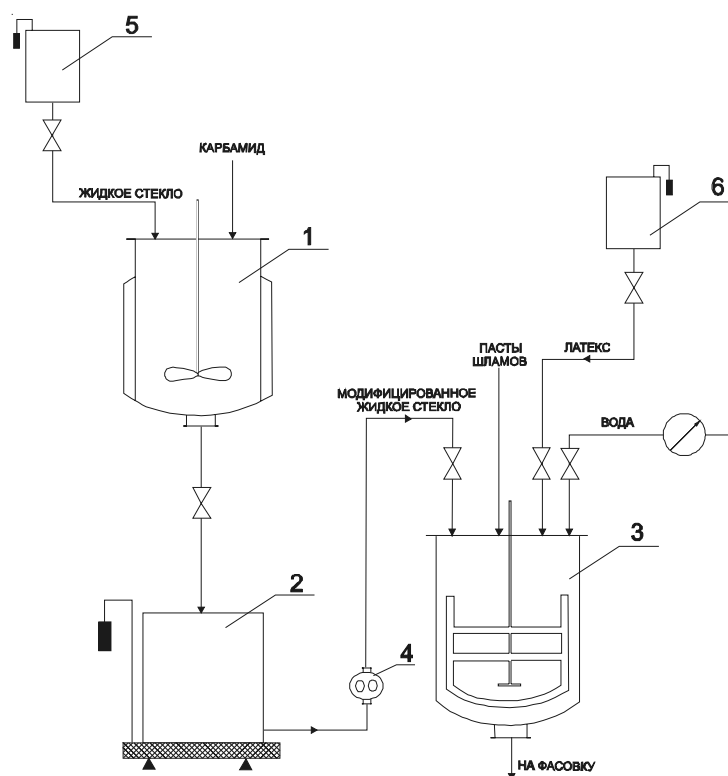
**Таблица 2. Содержание металлов в водных вытяжках после смывки покрытий из разработанных композиций**  
**Table 2. Contents of the metal in water extraction after washing-off coatings from developed composition**

Номер композиции	Содержание ТМ в водной вытяжке, мг/л						
	Cu	Ni	Fe	Zn	Cr (III)	Pb	Cd
(1)	0.80	0.004	2.40	0.020	0.012	0.028	0
(2)	0.90	0.005	2.92	0.025	0.014	0.032	0
(3)	1.06	0.006	3.30	0.028	0.016	0.038	0
(4)	0.12	0.210	0.40	0.048	0.03	0.006	0
(5)	0.13	0.210	0.41	0.050	0.03	0.006	0
(6)	0.14	0.220	0.41	0.060	0.04	0.007	0
ПДК в водоемах	0.001	0.001	0.40	0.001	0.005 0.001*	0.001	0.001

\*Данные приведены для Cr (VI)

краска с дисперсностью частиц до 120-130 мкм фасуется в тару (рис.1). Лабораторными и натурными испытаниями [12] подтверждено, что синтетическая краска обладает высокими защитными и декоратив-

ными свойствами – в первую очередь при обработке бетонных, асбоцементных, оштукатуренных и кирпичных поверхностей, и характеризуется значительной адгезией к влажной подложке.



**Рис.1. Технологическая схема получения силикатной краски:**

1 – аппарат для приготовления модифицированного жидкого стекла; 2 – емкость для хранения модифицированного жидкого стекла; 3 – дисольвер периодического действия; 4 – насос шестеренчатый; 5 – мерник для жидкого стекла; 6 – мерник для латекса.

**Fig.1. Flow-sheet for the production of silicate-based paint.**

1 – container for the preparation of sodium silicate solution; 2 – storage container; 3 – dissolver for batch operation; 4 – pump; 5 – dosator for silicate solution; 6 – dosator for latex

**Литература**

1. Невский А.В., Пылаева Г.А., Лапшин В.Б., Караваев А.В. Гальванотехника и обработка поверхности. – 1993. – 2, № 3. – С. 73.
2. Гладких С.Н., Петров Е.Г., Гладких Ю.Н. Гальванотехника и обработка поверхности. – 1994. – 3, № 3. – С. 51.
3. Семенов В.В., Варламова С.И., Климов Е.С. Экология и промышленность России. – 2005. – Сентябрь. – С. 32.
4. Тиньгаева Е.А., Зильберман М.В. Экология и промышленность России. – 2005. – Ноябрь. – С. 17.
5. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. Под ред. Кудрявцева В.Н. – М.: «Глобус». – 2002. – 352 с.
6. А. с. 996367 СССР. Т.В. Клименко, В.Д. Глуховский, Л.С. Владыко, П. В. Кривенко и др.
7. Климанова Е.А., Барцевский Ю.А., Жилкин И.Я. Силикатные краски. М.: Стройиздат. – 1968. – 88 с.
8. Разговоров П.Б., Игнатов В.А. Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1995. – Т. 38, вып. 1-2. – С. 183.
9. Агафонов Г.И., Безгузикова И.А., Ицко Э.Ф. Силикатные лакокрасочные материалы: Обзорн. инф. – М.: НИИТЭХИМ. – 1989. 46 с.
10. Разговоров П.Б. Разработка новых композиционных материалов на основе модифицированных силикатных систем: Автореф. дис. канд. техн. наук. – Иваново: ИГХТА. – 1994. – 20 с.
11. Игнатов В.А., Разговоров П.Б. Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1994. – Т. 37, вып. 7-9. – С. 170.
12. Карякина М.И. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. – М.: Химия. – 1977. – 238 с.

**Государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия.  
Ivanovo State University of Chemistry & Technology, Ivanovo, Russia.**



## **Дискуссионная статья** **Discussion**

### **О классификации электролитов**

**Виноградов С.С.**

Обсуждение вопросов классификации электролитов вызвано желанием некоторых разработчиков выделить в особую группу, нарушая тем самым общепринятую систему классификации, разработанные ими электролиты, в частности, «слабокислые» электролиты цинкования с добавками ЦКН-3, ЭКОМЕТ-ЦЗ1(А, В), СЕТ-3М, Гальванит Zn-СК45, ЛГ-50 (А, В), КЦ (1, 2, 3), Дипо-цинк (А, В) и др., являющиеся по своей сути хлоридными, сульфатными и аммиакатными с различными добавками.

### **Classifying of Plating Baths**

**Vinogradov S.S.**

A new approach to classify all plating baths is under discussion. Following groups have been proposed by the author:

1. Simple: sulfate-, chloride-, fluoride-, nitrate-, chlorosulfonate-, fluoroborate-, fluorosilicate- and alkaline ones (irrespective of the pH value but on the basis of the absence of complexes formation between the metal and other ions such as hydroxyl). Metals present in these baths in the form of hydrated ions and these baths are usually known as acidic ones.

2. Complex baths : ammonia, EDTA, oxalate, citrate, acetate, hexamethylene tetramine, salicylate, aminoacetic, alkaline (e.g. zincate), pyrophosphate, cyanide,

etc., in which the metal is contained in the form of complex compounds;

3. Mixed ones : ammonia-chloride, hexamethylene ammonium-sulfate, oxalate-sulfate, ammonia-amino acetate, etc., where the metal exists in the form of mixed complexes.

The existence of this group is under discussion. Inside each group the baths are additionally classified on the basis of the nature of additives, type of the bath, quality of coatings (bright, conductive, soldering, etc.) Only the name of the basis component should be used in the classification of plating baths.

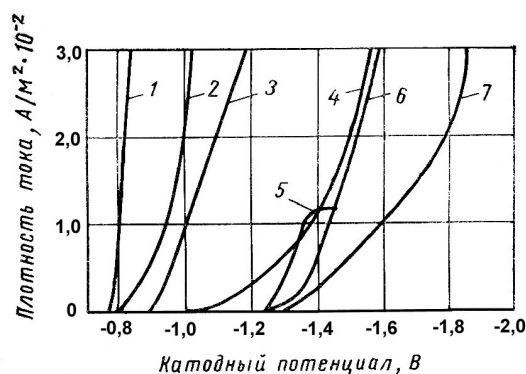
Значение классификации объектов исследования или разработки трудно переоценить. Классификация влияет как на качество общения, так и на творческий процесс, помогает не только правильно назвать и однозначно определить объект, но и наметить дальнейшие пути углубления исследования и совершенствования разработки. Например, стоит сказать «цинкатный электролит цинкования», как любой гальванотехник не только сразу представит себе электролит цинкования на основе оксида цинка и щелочи, но и выстроит вопросы по недостаткам цинкования в этом электролите. Примером неудачного названия служит название «скруббер», которое определяет аппарат

как для размыывания руды при получении полезных ископаемых, так и для абсорбционной очистки газовых выбросов при так называемой «мокрой» очистке.

Основным объектом исследования и разработки в гальванотехнике являются электролиты для обработки поверхности и нанесения на неё покрытий. При небольшом количестве электролитов их названия могут основываться на случайных определениях, зависящих исключительно от предпочтений разработчика: номерах, специфических свойствах получаемых покрытий, особенностях проведения процесса или на фамилии разработчика. С учётом того, что к настоящему времени разработаны сотни электролитов, имеет особое зна-

чение их классификация (в этих условиях немислимо представить себе произвольную классификацию, основанную, на пример, только лишь на номере электролита: электролит № 1, электролит № 2 и т.д. – не только непонятно о чём идёт речь, но и непонятно в области какой технологии мы находимся).

Для взаимопонимания специалистов и осознания разработчиками технологий своего места в гальванотехнике традиционно сложилась (прижилась) классификация простого типа, основанная на выработке названия электролита по наименованию основных компонентов, входящих в его состав. Под основными компонентами понимают в первую очередь вещества, играющие главную роль в протекании процесса. Например, для электролитов нанесения катодных покрытий такими веществами являются кислотные остатки, лиганды и в некоторых случаях органические добавки, которые определяют стационарный (бестоковый) потенциал, поляризацию и поляризуемость (рис. 1 [1]).



**Рис. 1. Относительное расположение поляризационных кривых при электроосаждении цинка из различных электролитов без перемешивания:**

- 1 – сульфатный; 2 – сульфатный с декстрином;
- 3 – хлораммиакатный (аммиакатнохлоридный);
- 4 – пирофосфатный; 5 – цинкатный; 6 – цинкатный с ПЭИ; 7 – цианидный

При анодировании алюминия названия электролитов определяются названием компонента, который определяет скорость роста барьерного слоя оксидов алюминия и скорость его растворения: сульфатные, оксалатные (щавелевокислые), хромовокислые, сульфосалициловые и т.д. электролиты.

При химическом травлении металлов названия электролитов определяется названием основных кислот или щелочей, способствующих растворению металла.

И так далее.

Таким образом все электролиты для нанесения конкретного вида покрытия (цинкования, кад-

мирования, меднения, оловянирования, никелирования, хромирования, латунирования, палладирования и т.п.) делятся на следующие группы:

1. (простые, так называемые «кислые», не в смысле величины рН, а вследствие того, что эти электролиты содержат кислоту в виде свободного кислотного остатка, который не является лигандом для осаждаемого металла) – сульфатные, хлоридные, фторидные, нитратные, хлорсульфоновые, фторборатные, кремнефторидные, щелочные\* (не в смысле величины рН, а вследствие наличия в составе электролита свободной щелочи, не образующей комплексы с ионами осаждаемого металла), фосфатные и т.п., в которых металл, формирующий покрытие, находится в виде простых гидратированных соединений;

2. (комплексные) – аммиакатные, трилонатные, оксалатные, цитратные, ацетатные, уротропиновые, салицилатные, гликоколевые, щелочные (не в смысле величины рН, а вследствие наличия в составе электролита щелочи, образующей гидроксокомплексы с ионами осаждаемого металла – цинкатные в случае цинкования, станнатные и станнитные в случае оловянирования и т.п.), пирофосфатные, цианидные, этилендиаминовые и т.д., в которых металл, формирующий покрытие, находится в виде комплексных соединений;

3. (смешанные) – аммиакатнохлоридные, сульфатноуротропиновые, оксалатносульфатные, аммиакатногликоколевые и т.п., в которых металл, формирующий покрытие, находится в виде сложных комплексных соединений. Существование третьей группы обсуждается.

Так формируется групповое название электролитов.

Внутри каждой группы электролиты подразделяются

- по названию добавки,
- по технологическому признаку (слабокислые, слабощелочные, скоростные, для обработки деталей в барабанах, с нагревом, с охлаждением, с перемешиванием, с наложением ультразвуковых колебаний и т.п.),
- по признаку преимущественного назначения (для получения блестящих, матовых, электропроводных, изоляционных, твёрдых, износостойких, антифрикционных, микротрещиноватых, толстых, разделительных и т.п. покрытий) или
- по другим особенностям обработки повер-

\* Иногда такие электролиты необоснованно выделяют в отдельную группу, определяемую величиной рН. В такую группу попали бы пирофосфатные, цианидные, цинкатные, этилендиаминовые и в какой-то степени аммиакатные и т.д.

## Гальванотехника и обработка поверхности

ности, являющимися характерными признаками, выделяющими данный электролит из числа ему подобных.

Например, хлоридные электролиты цинкования могут быть кислыми ( $2,0 < \text{pH} < 4,5$ ) и слабокислыми ( $4,5 < \text{pH} < 5,5$ ), аммиакатные электролиты цинкования – слабокислыми ( $3,5 < \text{pH} < 5,5$ ), нейтральными ( $5,5 < \text{pH} < 7,5$ ) и слабощелочными ( $7,5 < \text{pH} < 8,5$ ), сульфатные электролиты хромирования (на основе соединений шестивалентного хрома) – разбавленными, стандартными и высоко-

концентрированными, сульфатные электролиты никелирования – электролитами для нанесения блестящих и матовых покрытий и т.п.

В соответствии с вышеописанным следующие электролиты следует называть сульфатными с добавками ЭКОМЕТ и ЦКН соответственно (табл.1), а не слабокислыми, как они названы разработчиками, так как в этих электролитах цинк содержится в виде простых гидратированных катионов, что определяет величину стандартного потенциала и характер поляризации и поляризуемости.

Таблица 1

сульфат цинка	140-160 г/л		сульфат цинка	140-160 г/л
хлорид аммония	1,5-3,0 г/л		хлорид аммония	1-3 г/л
сульфат аммония	20-30 г/л		сульфат аммония	10-12 г/л
борная кислота	15-25 г/л		борная кислота	15-25 г/л
ЭКОМЕТ-Ц31А	18-25 мл/л		ЦКН-3	30-45 мл/л
ЭКОМЕТ-Ц31Б	18-25 мл/л			

В тоже время следующие электролиты (табл.2) следует называть аммиакатными с добавками ЭКОМЕТ и ЦКН соответственно, а не слабокислыми, как они названы разработчиками, так как в этих электролитах цинк содержится в форме комплексных аммиакатных катионов  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$  и  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}$ , что определяет существенную разницу (в величинах стационарного потенциала и характерах поляризации и поляризуемости) с вышперечисленными сульфатными электролитами. Здесь необходимо сделать оговорку. Иногда разница (особенно в величине поляризуемости) между электролитами разных групп нивелируется добавками, содержащимися в электролитах.

Такая классификация (на основе наименования основных компонентов) хороша тем, что требуемая группа электролитов рождается автома-

тически с появлением электролита, содержащего новые кислотные остатки или лиганды, а требуемая подгруппа электролитов – с появлением электролита, содержащего новые органические или неорганические добавки.

Аналогичная классификация используется во многих отраслях промышленности, например, лакокрасочной. Все лакокрасочные материалы разделены на группы в зависимости от входящих в их состав основных плёнкообразователей: глифталевые, пентафталевые, меламинные, мочевиные, фенольные, фенолалкидные, эпоксидные, эпоксифирные, полиуретановые и т.д. Внутри групп лакокрасочные материалы расположены по признаку преимущественного назначения материала: атмосферостойкие, ограниченно атмосферостойкие, водостойкие, специальные, маслобензостойкие, термостойкие и т.д.

Таблица 2

сульфат цинка	50-100 г/л		сульфат цинка	50-100 г/л
хлорид аммония	200-220 г/л		хлорид аммония	200-220 г/л
борная кислота	10-20 г/л		борная кислота	0-20 г/л
ЭКОМЕТ-Ц31А	18-25 мл/л		ЦКН-1А	6-10 мл/л
ЭКОМЕТ-Ц31Б	18-25 мл/л		ЦКН-2А	40-60 мл/л

Таким образом, классификация электролитов по названию основных компонентов (определяющих стационарный потенциал, поляризацию и поляризуемость) не только даёт чёткое наименование электролита, но и содержит в себе привязку к основным закономерностям осаждения покрытий из этого электролита, то есть позволяет однозначно определить электролит. Этой чётко-

сти лишено такое название, как «слабокислый», так как к такой группе электролитов будут относиться хлоридные, сульфатные, ацетатные, гликоколевые, цитратные, аммиакатные и другие электролиты с различными добавками. Поэтому такое название не может являться классификационным (то есть групповым), а должно служить дополнительным подгрупповым наименованием электролита.

Однако и у общепринятой классификации есть недостатки. В настоящее время одной из нерешённых проблем классификации электролитов является отсутствие кратких названий электролитов хромирования на основе шестивалентного хрома и электролитов хромирования на основе трёхвалентного хрома. Может быть здесь можно ис-

пользовать термины для обозначения соединений на основе Cr (VI) и Cr(III) – хроматы и хромиты, то есть «хроматные» и «хромитные» электролиты хромирования?

**Литература**

1. Н.Т.Кудрявцев. Электролитические покрытия металлами. – М.: Химия, 1979 г. – С. 135.

## **Отзыв о курсах повышения квалификации**

### **Залог успеха**

**Гурьева Т.А. - участница курсов**

*Со 2-го по 13-е апреля 2007 года в Москве прошли очередные курсы повышения квалификации для специалистов в области гальванотехники и гальвано-химической обработки поверхности металлов, организованные Московским химическим обществом и Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева. Кроме того, все участники курсов имели возможность принять участие в 4-й Международной конференции «Покрываются и обработка поверхности. Качество. Эффективность. Конкурентоспособность» и посетить одноименную выставку в Конгресс-центре на Красной Пресне.*

*В современных условиях рынок требует большой скорости изменений характеристик продукции в соответствии с требованиями заказчика. Именно поэтому в настоящее время перед промышленными предприятиями стоит сложная задача перехода на новые, диктуемые конкуренцией, условия работы.*

Основная цель курсов повышения квалификации как раз и состоит в подготовке специалистов, способных творчески мыслить и целенаправленно решать самые сложные задачи. Следует отметить, что Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева на сегодняшний день – явление просто уникальное. Это, пожалуй, единственное высшее учебное заведение в России, осуществляющее подготовку специалистов высочайшего уровня в области химии и различных химических технологий.

Острую же нехватку квалифицированных кадров в области гальванотехники в настоящее время испытывает практически каждое предприятие в нашей стране. Нехватка специалистов не редко приводит к тому, что серьезными технологическими процессами приходится заниматься людям, не получившим специального образования, хотя и имеющими определенный опыт работы в этой области.

Основные причины неполадок в работе электролитов различных химических и гальванических процессов вызваны зачастую не столько выработавшим свой срок оборудованием или низким качеством исходных компонентов рабочих растворов и электролитов, а скорее банальной некомпетентностью технологов и рабочих, непосредственно осуществляющих тот или иной технологический процесс. Они не задумываются, в чем причина

неполадок в работе электролита и ведут себя, по словам одного из преподавателей РХТУ, как «хирурги» по отношению к электролиту. Им проще заменить его на новый. Грамотный специалист должен вести себя как «терапевт», разбираясь в том, чем «болен» электролит и как его «лечить». Такой подход позволит сократить время на приготовление нового рабочего раствора, уменьшить расход компонентов раствора, снизить нагрузку на очистные сооружения, затраты электроэнергии и пр. Подготовке таких «гальваников-терапевтов» и посвящены курсы повышения квалификации.

Слушатели курсов ознакомились с основными закономерностями и особенностями процессов электрохимического и химического нанесения металлических покрытий. Были рассмотрены зависимости свойств и качества покрытий от состава электролитов, условий электролиза, рассеивающей и кроющей способностей электролитов. В рамках курсов были рассмотрены современные технологии и оборудование отечественных и зарубежных производителей. Очень подробно были рассмотрены процессы электрохимического нанесения цинка, кадмия, никеля, хрома, меди, олова и их сплавов. Исчерпывающе была представлена информация по фосфатированию, а также по анодированию алюминия и его сплавов. Много внимания было уделено принципам управления и контроля процессами нанесения покрытий, основным причинам выхода из строя электролитов, совершенствованию и модификации процессов в условиях действующего производства. Особый акцент был сделан на проблеме экологии гальванического производства и организации водопотребления. И это далеко не весь перечень тем и вопросов, подробно освещенных во время работы курсов повышения квалификации.

Хотелось бы, конечно, видеть процессы обучения и повышения квалификации более гибкими, чтобы участники могли формировать список лекций в соответствии со своими производственными интересами. Хотя очевидно, что всем угодить просто невозможно, поскольку каждое предприятие имеет свою номенклатуру и собственную специфику. Чрезвычайно трудно сформировать курс лекций таким образом, чтобы весь материал был интересен всем слушателям в равной степени. Поэтому, по словам руководителя курсов, профессора, д.х.н. В.Н. Кудрявцева, на данный момент курсы





повышения квалификации существуют в некотором оптимальном виде, представляющем максимальный интерес для подавляющего большинства слушателей.

Не достаточно, на мой взгляд, было информации по процессам электрохимического нанесения драгметаллов, а также по процессам оксидирования. Однако имеющиеся вопросы абсолютно по любому технологическому процессу можно было задать в рамках проводимых занятий. Более того, в помощи решения практически любого вопроса не отказал ни один преподаватель РХТУ даже вне лекционного времени.

Нельзя не отметить высочайшую культуру преподавания научно-практического материала преподавательским составом. Это те редкие люди, которые наряду со знанием фундаментальных теоретических основ различных процессов имеют огромный опыт практической производственной деятельности. Люди, способные доступно преподнести материал как новичкам, так и готовые ответить на самые сложные вопросы опытных гальваников со стажем.

Очень удачной оказалась идея проведения курсов повышения квалификации одновременно с конференцией и выставкой. Надо отметить, что проведение подобных мероприятий интересно для всех его участников от ведущих специалистов различных предприятий и фирм, работающих в области гальванотехники, до самых молодых работников и научных сотрудников, делающих свои первые шаги в этой области. Встречи заинтересованных друг в друге людей – это всегда новые знакомства, контакты, неформальное общение.

По окончании курсов всем слушателям были выданы государственные свидетельства о повышении квалификации.

В заключение хочется в первую очередь от



имени всех участников курсов повышения квалификации поблагодарить организаторов и всех тех людей, кто приложил все усилия для того, чтобы обучение прошло в доброжелательной обстановке и у всех остались только положительные впечатления от совместной работы.

А во-вторых, еще раз хочется обратить внимание руководителей предприятий и их главных специалистов на то, что предприятие, где руководство не способно оценить всю важность вопроса подготовки квалифицированных кадров, не может претендовать на ведущую роль в своей отрасли.

**ФГУП «Опытное КБ машиностроения им. И.И. Африкантова», Нижний Новгород, Россия**