

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

## Содержание №4 за 2008 год

Осаждение металлов и сплавов	<p>Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2006-2007 гг. (часть 2-я) <i>Елинек Т.В.</i></p> <p>Электроосаждение сплавов Ni-Mo и Ni-W из аммиачно-цитратных электролитов, содержащих молибденовые и вольфрамовые сини. <i>Павлова Н.В., Нанда Ту, Павлов М.Р., Кудрявцев В.Н.</i></p> <p>Влияние водорода на структуру и свойства электролитического цинкового покрытия. <i>Криштал М.М., Ясников И.С., Еремичев А.А., Караванова А.А.</i></p> <p>Избирательное нанесение защитных электрохимических покрытий. <i>Салахова Р.К., Ильин В.А., Семёнычев В.В., Тюриков Е.В.</i></p> <p>Исследование свойств хрома, получаемого способом гальванохонингования. <i>Ким В.Е., Макеенко Е.Я., Васильчевский В.В.</i></p>
Экология	<p>Очистка гальваностокосов от ионов тяжёлых металлов с использованием химического осадителя, флокулянтов и коагулянтов различной природы. <i>Королев Г.Б., Мунгунов Б.Б.</i></p>
Аналитика в гальванотехнике	<p>Анализ электролита никелирования на содержание железа. <i>Павлов М.Р.</i></p> <p>Определение ионов хлора в сернокислом электролите меднения с помощью иономера и хлоридселективного электрода. <i>Шкундина С.Е.</i></p>
Дискуссия	<p>Об электрокоагуляционном методе очистки сточных вод. <i>Альхамов П., Фазлутдинов К.</i></p> <p>Новое европейское законодательство «REACH». <i>Полякова Л.В.</i></p>
Персоналии	<p>Памяти профессора Андреева Ильи Николаевича</p> <p>К 90-летию профессора Ажогина Федора Федоровича</p>
Хроника	<p>Отчёт о девятой научно-практической конференции «Современное оборудование и технологии гальванопокрытий, очистка сточных вод» г.Тамбов</p> <p>Отчёт о научно-практической конференции «Инновационные технологии в промышленности Уральского региона», г.Екатеринбург.</p>

## Успехи гальванотехники\* Обзор мировой специальной литературы за 2006-2007

ГОДЫ

Елинек Т.В.

### Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International Literature 2006-2007

Jelinek T.V.

#### 3. Предварительная обработка

##### 3.1. Очистка и обезжиривание

Из подробного анализа становится ясно, что чистота покрываемой поверхности является необходимым условием улучшения качества конечного продукта и поэтому должна учитываться при создании добавочной стоимости [461]. Исходя из того, что процесс очистки приводит очищаемую поверхность в желаемое состояние, он должен определяться такими условиями как: определение необходимой степени очистки, сроков очистки в рамках производственного процесса, а также применяемыми методами [510]. К тому же необходимо, чтобы был известен вид удаляемого загрязнения [509]. Для каждого случая необходимо подбирать необходимую степень очистки [285]. Для выбора оптимальных процессов имеются аналитически разработанные методы [195, 467]. Особенно важно не допускать монтаж деталей с пылью и с другими примесями, которые загрязняют поверхность в течение технологического процесса [545].

Актуальная недавно тема замены хлорированных углеродов частично затронута в [3], в особенности разрешение применения закрытых и соответственно модифицированных установок очистки (обезжиривания) [548, 719]. Применение углеводородов требует последующей сушки (обезвоживания), которую можно рационально проводить под вакуумом [103], с использованием ультразвука [718] и применять иные методы, рассмотренные в [189, 191]. Применение так называемого АЗ – растворителя на примере костных имплантатов представлено в [758].

Очистка в водных средах всегда состоит из трех известных компонентов, комбинируемых в зависимости от поставленных задач, – химии, температуры и механики [723]. Число используемых этапов промывки зависит от вида применя-

емого компонента смачивания [2]. Важно также учитывать течение процесса, для чего имеется положение отраслевого объединения [101] и сенсор для определения начала цикла [721]. В качестве примера применения водных процессов описываются методы удаления смазочного материала при волочении проволоки [125, 288, 333] и тщательная очистка автоматической коробки передач [550]. Новый разработанный компонент смачивания для мойки автомобилей позволяет отделять до 87% масла в устройстве ультрафильтрации [289].

К одновременному удалению полярных и неполярных загрязнений прежде всего относится так называемая микрофазная очистка (МФО), которая не оставляет плохо смываемых остатков и дает возможность выдерживать поверхностное натяжение до 50 мН/м<sup>2</sup>. При повышенной температуре и перемешивании возникают так называемые микрофазы, которые способствуют удалению грязи, устраняемой при последующей очистке [287, 330]. МФО может быть дополнительным распылительным методом и ведет к замене ведущих СКВ – очистителей [331, 720]. Термическая очистка, например в химическом слое из кварцевого песка с добавлением природного газа, зарекомендовала себя при очистке от твердых органических покрытий [6]. Плазменная очистка – метод удаления органических покрытий; она должна имитировать готовую линию без использования дополнительной сушки. Однако она не подходит для толстых слоев и неорганических загрязнений [99]. Плазменная очистка используется также как предварительная обработка перед склейкой неметаллов [642]. Очистка лазерными лучами основана на том, что лучи поглощаются, проходя через загрязнение, и превращаются в тепло [546]. Из-за множества различных этапов очистительные установки рекомендуется интегрировать в производственную линию и главную установку выбрать при помощи компьютера [8, 512]. От вида емкости или ванны зависит результат очистки [107, 463]. В особо ответственных случаях строят специаль-

---

\* Перевод обзора из немецкого журнала *Galvanotechnik*, 2008, т. 99. – №1, С. 34-62. Продолжение. Начало в № 3, том. XVI, 2008 г.

ные устройства, как например работающую под вакуумом циркуляционную установку водной очистки тонких трубок общей системы впрыскивания [108], или ультразвуковую очистку для микроструктурных формовочных инструментов для микродеталей [235]. Срок эксплуатации однокамерных аппаратов может быть повышен в два раза, если имеется программа очистки так, чтобы в различной последовательности были возможны комбинации потоков, распылений, горячей и холодной промывки [369].

О травлении в этом году имеются следующие публикации: о применении фторводорода для алюминийсодержащих Co–Ni – суперсплавов в газовых турбинах [106, 373] и исследование безвредных для окружающей среды ингибиторов для серной кислоты и ее солей [722]. В случае применения кислот для печатных плат равномерность улучшается при применении вакуума [805]. Блестящие покрытия получают при наложении внешнего магнитного поля, при этом помимо блеска могут быть получены и другие полезные свойства поверхности, такие как: биологическая совместимость, гомогенность и коррозионная стойкость, в которых заинтересованы при создании имплантатов и полупроводников [370]. Это все чаще применяется для рассматриваемых в [549, 641] целей. Метод токоподвода к полируемой детали влияет на равномерность распределения тока по её поверхности [372]. Из растворов для электрополирования с помощью коагулятора можно осаждать металлы и органические примеси, а также проводить регенерацию [765].

### *3.2. Механическая обработка поверхности, предварительная обработка пластмасс*

Несмотря на то, что не многое причисляется к новейшим достижениям, все время ищут и находят интересные способы применения многоцелевой очистки поверхности с помощью струи диоксида углерода [5, 375]. Недавно разработанный аппарат упрощает сушку в потоке струи и приводит к понижению расхода воздуха на 500 л/мин, так что использование имеющихся на предприятии компрессоров, как правило, удовлетворяет потребностям [511]. Метод обработки с применением скошенных форсунок применяют на сложнопрофилированных деталях [335]. Так называемая двухкомпонентная кольцевая форсунка дает особенно эффективную очистку посредством подачи струи снегогазовой смеси под давлением [547, 636]. Чтобы этим способом можно было обдуть большую поверхность, разработан аппарат центрифугирования [112]. Описан струйный способ очистки пластмассовых деталей перед лаки-

рованием диоксидом углерода и осушки поверхности изопропанолом [639, 761].

При обработке мелких деталей и деталей массового производства возрастает применение различных модификаций механической обработки поверхности [763], как например, обработка колец прядильной машины в центрифуге [10], для удаления грата и сглаживания углов [635]. В барабане центрифуги создается комбинация скольжения и вращения, что важно для обработки деталей сложной формы [190]. Шлифование также может применяться в качестве одновременной очистки и обработки поверхности [634].

Для шлифования с применением кругов есть новый метод расположения шлифовальных кернеров в связывающем устройстве, которое предотвращает возникновение так называемых пылевых наростов [104]. Для структур поверхности нано- и микро размеров применяют магнитную абразивную шлифовку, которая происходит в щели между поверхностью материала и шлифовальным телом [9, 529].

Так как зачастую преимущества метода имеют большее значение, нежели его недостатки, растет тенденция применения струйной обработки [110, 462, 632]. Так называемый микроабразивный струйный обдув мельчайших деталей и трубок диаметром с карандаш служит для селективной обработки мелких поверхностей порядка одного квадратного миллиметра [11]. Всасывающие струи в закрытых кабинах могут быть встроены в пылевосприимчивые помещения, например, при покрытии лаком [41]. Аппаратуру подгоняют по заданным параметрам [464, 465, 762], например, для струйной обработки спринклерных труб различного диаметра [149, 368] или для обработки мокрой струей высокого давления для удаления плазменного покрытия [466]. В конце концов, названный метод позволяет также проводить на деталях тормозов одновременно обрезку, тонкую очистку и сушку [551]. Применяются полностью автоматизированные центрифуги с воздушным фильтром и магнитными разделительными ступенями для откаченного воздуха, который может возвращаться на предприятие без потери тепла [640]. Аппараты с водяными струями служат как циркуляционный инструмент [791]. При предварительной обработке поверхностей пластиков на передний план, очевидно, встает проблема применения процессов без хрома, например, исследуют замену хромсернистого травления на перманганатное [13, 120]. **Описана комбинация химического и механического методов обработки пластиков** [117, 161, 420]. Применение селективной плазмы низкого давления описано в [60, 286, 764]. Для покрытий ABS – пластмасс (полимеров) существует метод прямой

металлизации [471, 562]. Исследуется металлизация диэлектрика с проводящим полимером [472]. Сообщается о LIGA – методе для изготовления шестеренок [49] и инструментов [150].

#### **4. Гальваническое осаждение металла**

##### **4.1 Основные положения**

В последнее время всё больше и больше работ, связанных с разработками новых и улучшением известных технологий, процессов и методов не публикуются из-за возрастающей конкуренции и необходимости их засекречивать. В результате остается лишь малое количество открытых работ, что делает достаточно мрачной картину состояния научных исследований и открытий. Впечатление это только усиливается в связи с тем, что гальванотехника может сделать гораздо больше, чтобы сохранить свои принципы работы и ведущее положение, обусловленное имеющейся большой технологической мощностью. Предметом исследований чаще всего были условия осаждения и свойства покрытий и процессов, непосредственно связанные с составами электролитов.

Одна из тем – это строение оксидного слоя в атомарной области и возникновение в нём внутренних напряжений [109]. Другая тема – влияние органических добавок на микрошероховатость и выравнивание осадков при электроосаждении, которое основывается на селективном ингибирующем действии добавок при условии концентрационных ограничений при доставке их к катоду [197, 375, 779]. Найдены зависимости влияния импульсного тока [804] и образования комплексных соединений [730] на микрошероховатость. Для исследований таких зависимостей сегодня служат многочисленные современные методы [291].

Для уменьшения адсорбции на аноде и последующего окисления органических добавок используют нерастворимые титановые аноды, покрытые смешанными оксидами [115]. Одно из направлений – применение разбавленных растворов, что позволяет экономить на химикатах и на обработке сточных вод, при этом добиваются полного сохранения технологических параметров с помощью добавления соответствующих ПАВ к растворам, как например, добавление полимерных веществ при химическом никелировании [118]. Увеличение твердости с помощью композиционных наночастиц оксида алюминия в осадки меди и никеля зависит от равномерного распределения частиц, которое на покрытии можно контролировать, измеряя его электропроводность [338]. Для удаления из электролитов органических и других загрязнителей используют селективные методы [384].

Рассматриваются различные подвески и рамы [198]; среди прочих сейчас есть такие системы автоматизированного проектирования и автоматизированного производства, где для конструкций интегрированы 2D- и 3D-технологии [516]. Покрытие деталей упрощается благодаря использованию ферромагнитной маски [522]. Причины возможной водородной хрупкости субстрата при нанесении покрытия раскрываются в основополагающих правилах гальванотехники [473]. Предварительная обработка высокопрочных сталей должна происходить только в лимонной кислоте [553]. В одном американском специальном журнале собран материал из ранних выпусков, акцентируется внимание на показательных примерах ошибок в гальванотехнике и их устранения [26, 121, 199, 340, 378, 470, 474, 556, 561, 729, 772].

На основании литературного анализа сообщается о прогрессе в гальванотехнике и о важнейших исторических событиях [209, 339, 724, 778]. Приводится информация о важнейших нормах и технических правилах для отрасли обработки поверхности [400, 500], а также о деталях применения лучших технологий, имеющихся в наличии (best available technology - BAT) [401]. Данные для свойств, которые также важны для обработки поверхности стальных деталей, запрашиваются в банке данных по стали [186].

##### **4.2 Хромирование**

В этом году были опубликованы многочисленные статьи по хромированию, в частности на тему исключения (не состоявшегося) шестивалентного хрома из электролитов хромирования и возможности перехода на электролиты, основанные на трехвалентном хrome [381]. В обзоре, посвященном состоянию хромирования из Cr(III)-электролитов, сопоставляются их преимущества, такие как высокий выход по току, лучшая рассеивающая способность и простота удаления отходов с недостатками: малой стабильностью, большой чувствительностью к металлическим примесям и высокими затратами на обслуживание [202].

В области декоративного хромирования хром(III)-электролиты и осадки из них не очень одобряют, что связано с их недостаточной коррозионной стойкостью и отличными от осадков из Cr(VI)-электролитов оттенками. Высокая чистота хромового слоя (из Cr(III)-электролита) затрудняет возможность воздействия на оттенки осадка и снижает его коррозионную стойкость [14]. Тонкие покрытия, тесно связанные с низкой рассеивающей способностью, и темные оттенки можно компенсировать путем добавления полимерных амидов, которые способствуют коагуляции гидроксида хрома, что должно затруднить встраи-

вание последнего в слой и потемнение покрытия [345]. Также следует устранить металлические примеси с помощью проводимого в байпасе ионного обмена [647]. Согласно [728] темный цвет связан с растрескиванием хром(III)-покрытий и проявляется оптически. Добавление специальных лигандов в растворы трехвалентного хромирования должно позволить осаждать мелкокристаллические, твердые и износостойкие покрытия с целью замены твердого хрома [380].

В работах, которые имеют дело с осаждением из электролитов с шестивалентным хромом, исследуется влияние пульсаций тока выпрямителя, которые при величине, большей чем 5%, снижают скорость осаждения [17]. В критической статье о механизме осаждения обсуждаются соотношения потенциала на катоде [15], строение и состав катодной пленки [290, 337], проблемы выхода по току и плотности тока [374], влияние концентрации хрома(III) на процесс хромирования [468]. К новым открытиям причисляют внедрение органических добавок нового вида, которые позволяют повысить стабильность электролита и получить стандартные свойства покрытия [206]. Одна работа так же связана с механизмом осаждения конверсионных хромовых покрытий [770].

#### **4.3 Медь, никель**

В этом обзоре за 50 лет гальванического осаждения меди [200] и в двух следующих статьях о применяемых ныне электролитах [126, 379] даются ссылки на применение и особенности процессов. Импульсное осаждение улучшает распределение тока и металла, при декоративном меднении искусственных материалов обходятся малыми толщинами слоев и утолщение краев не происходит [469]. Органические примеси, например, блескообразующие добавки или вещества-фотомаски, которые вредят хорошему распределению, лучше уничтожаются под действием ультрафиолетового излучения, чем окислительными методами [20]. На желаемые свойства медных анодов, такие как равномерное растворение, высокая плотность материала и минимальное шламование, оказывает влияние процесс литья при их получении [643]. Из сплавов меди сейчас исследуется осаждение желтой бронзы из сернокислых электролитов и влияние на этот процесс галогенидов: хлориды позволяют расширить области осаждения, бромиды приводят к понижению содержания олова в осадке и способствуют появлению красного оттенка осадка, йодиды полностью ингибируют осаждение [208].

При никелировании по-прежнему важным остаются проблемы высоких цен на никель и компоненты растворов предварительной обработки, а также тщательное техническое обслуживание

[116]. Возможно, растущий дефицит можно обнаружить при помощи систематической проработки и диагностики ошибок [646, 726]. Ультрафиолетовое облучение в большинстве случаев дает больше, чем обычная окислительная очистка [555]. Токсичный никель, в большинстве случаев, можно заменить на сплав никель-железо, который возможно осадить с добавкой в традиционный электролит 4 г/л железа для получения блестящих покрытий [554].

Незначительные внутренние напряжения в никеле из сульфатного электролита зависят от параметров осаждения, что в работе [377] выражено в форме уравнения. В сернокислых электролитах окси- и дикарбоновые кислоты лучше, чем борная кислота, предотвращают образование и включение гидроксидов в осадок [727]. Высокими показателями твердости и постоянным составом обладает используемое для функционального назначения покрытие никель-кобальт, если его осаждают импульсным током из электролита, содержащего низкие концентрации органических добавок [293]. Для защиты от истирания исследуют применение конверсионных никель-фосфор покрытий с оксидом алюминия [776].

#### **5. Химическое осаждение металлов**

Если сопоставить широкое применение химически осажденных металлических покрытий с незначительным числом публикаций в данной области, то можно сделать вывод об отсутствии достаточного интереса к этому направлению [650]. В работе [210] описываются результаты теоретических исследований и практического применения различных парциальных реакций. В [386] описываются применяемые ныне на практике химические медные и никелевые покрытия и механизм их осаждения. Исследовали химическое никелирование в присутствии оксидов титана, алюминия и кремния с размерами частиц от 30 до 60 нм. Покрытия можно осаждать толщиной от 10 до 18 микрон с включением дисперсного компонента до трех процентов [12]. Исследовали влияние перемешивания, и концентрации стабилизаторов на свойства покрытий и электролитов [566]. Покрытия никель-бор при толщине от 4 до 8 микрон с содержанием бора от 0,4 до 0,8%, осаждаемые из сульфатных электролитов, имеют после термообработки оптимальные способности к пайке и сварке [678]. Есть еще работа, охватывающая химическое серебрение [651], и другая – о контактном осаждении цинка и меди [780].

#### **6. Приборы и установки**

Основной идеей статей о технике прежде всего является модернизация в области приборов,

например фильтрации, которая должна следовать после растворов предварительной обработки [122]. Если фильтрацию проводить непрерывно с оптимально разработанными формами и материалами фильтров, то можно помимо всего прочего контролировать концентрацию органики и составы растворов [491]. Условиями оптимального расчета являются знание и соответствующее комбинирование этапов фильтрации, как например, кристаллизация инородных тел, контролируемое микроорганизмами образование кристаллов и коагуляция твердых веществ [795]. При фильтрации, как и во всех других циклах, связанных с жидкостью, важен выбор подходящего насоса [45], лучше всего – циркуляция раствора по экономичным трубкам Вентури [489].

Рассматриваются приспособления, препятствующие контакту деталей друг с другом и возникновению дефектов, при транспортировке деталей с покрытием [105]. Для системы транспортировки внутри и снаружи гальванической установки лучше всего подходит подвесная технология в ее различных видах от подвесного кругового транспортера до гибкой «power&free»-системы [232].

Описаны транспортирующие устройства при цинковании полосы, которые непосредственно связаны с системами доставки и выгрузки путём рационального размещения аппаратов [47]. Расположение установок для очистки деталей должно обеспечивать снижение времени подготовительных операций и экономного потребления энергии [304].

Успех обработки шлифованием практически полностью зависит от выбора соответствующей техники, для чего лучше всего сначала провести собственный анализ и потом сравнить полученные результаты с результатами параллельного анализа специализированной фирмы [145]. Если говорить о пескоструйной обработке, зачастую специализированная фирма дает полезные рекомендации, при соблюдении которых можно увеличить срок эксплуатации применяемых аппаратов [305]. В [475] рассматриваются принципы выбора выпрямителей. Для всех видов покрытий сегодня существуют методы финишной обработки [737].

Применявшиеся на старом оборудовании элементы, например выпрямители или различные датчики теперь могут непосредственно подсоединяться к новой аппаратуре [402, 403]. Поэтому все в процессе следует делать внимательно, что может привести к значительной экономии и возможности обходиться без инвестиций со стороны [404, 767]. При выборе аппаратуры следует в первую очередь учитывать вопросы безопасности, так например, в комнатах с летучими органическими компонентами-растворителями необходимо при-

менять только взрывозащищенные автопогрузчики [362].

Многочисленные статьи включают в себя работы с лакокрасочной техникой; так для установки лакирования разработано антипригарное покрытие, которое имеет еще многие полезные свойства, например, повышенную износостойкость [144]. Воздушный фильтр лакокрасочной кабины в большинстве случаев имеет специальную структуру, которая предотвращает унос волокон [147]. Обсуждаются возможности продления срока службы фильтров [146, 425, 431, 700]. Возможность выбирать соответствующую систему сушки, обжига или снятия покрытия, для придания соответствующего внешнего вида [233], существует благодаря имитационному программному обеспечению для оптимизации условий УФ-облучения [427], в целом для сушильной техники [430, 661] и другой аппаратуры [227, 228, 838, 839]. Благодаря рациональной организации цены на технику остаются низкими [430], а развитие логистики может избавить от необходимости внедрения компьютеризации [496].

Рассматриваются возможности снижения цен на установки лакирования [148]. Показано, что можно подбирать установки по стоимости и прочим параметрам в интернете [371] или собирать из необходимых частей [418]. При производстве лака внутрицеховую систему логистики приспособливают под требования заказчика на малые поставки [171].

**Окончание и список литературы в  
следующем номере журнала**

## Электроосаждение сплавов Ni-Mo и Ni-W из аммиачно-цитратных электролитов, содержащих молибденовые и вольфрамовые сини

Павлова Н.В., Нанда Ту, Павлов М.Р., Кудрявцев В.Н.

Исследовано электроосаждение сплавов Ni-Mo и Ni-W из электролитов, приготовленных, соответственно, из солей на основе молибденовых и вольфрамовых синей. Установлено, что частичная или полная замена шестивалентного молибдена на пятивалентный расширяет диапазон потенциалов и плотностей тока, в котором осаждаются низкопористые, хорошего качества, без краевых эффектов покрытия сплавом Ni-Mo. Показана возможность осаждения из этих электролитов металлического молибдена. Аналогичного эффекта при электроосаждении сплава Ni-W из электролитов на основе вольфрамовых синей обнаружить не удалось.

## Electrodeposition of Ni-Mo and Ni-W alloys from ammonia-cytrate baths containing molybdenum and tungsten blues

Pavlova N.V., Nanda Tu, Pavlov M.R., Kudryavtsev V.N.

Electrodeposition of Ni-Mo and Ni-W alloys from ammonia cytrate solutions based on molybdenum and tungsten blues respectively was studied. It was found that replacement of Mo(VI) by molybdenum blue (range of molybdenum effective oxydation state (EOS) was  $+5,0 \div 6,0$ ) leads to a sharp decrease of minimum current density ( $i_{\min}$ ) at which the alloy without the inclusion of molybdenum oxides can be deposited (Figs.1 and 2). It was shown that compact, light, low-porous Ni-Mo alloys without edge effects are deposited from electrolytes prepared on the base of molybdenum blue in a wide range of current densities (Table 2). Composition and CE of Ni-Mo alloy insignificantly depend on current density (Fig.3). Long aging of electrolytes based on molybdenum blue was found to practically don't influence on their composition and properties (Table 1). Oxidation rate of pentavalent molybdenum in ammonia citrate baths is low and is about 0,06 mM/day. It confirms satisfactory stability of these baths. Polarographic study revealed that molybdenum reduction in electrolytes prepared on the base of molybdenum blue at pH 3,0 is more deep than that in electrolytes based on  $\text{MoO}_4^{2-}$ . It was found that molybdenum as metal

can be obtained from baths based on molybdenum blue containing no metal-codepositers (Fig. 6). Ni-Mo alloy with Mo content of about 87 at.% can be deposited from electrolytes containing small quantities of nickel ions at high current densities.

It was found that good quality of Ni-W alloys without edge effects can be electrodeposited from baths based on tungsten blue. Range of current densities of such alloys electrodeposition is wider than the same for bath based on W(VI). At the same time addition of even small quantities of pentavalent tungsten in the bath with tungsten (VI) compounds leads to a significant suppression of alloy deposition and, especially, tungsten (Fig. 7) It was shown that the oxidation rate of pentavalent tungsten in these baths is very high and is about 48 mM W (+5) / day. In the presence of ascorbic acid oxidation rate of W (+5) reduced to 0,2 mM W (+5) / day. Polarographic study revealed that replacement of  $\text{WO}_4^{2-}$  by tungsten blue does not effect on the depth of tungsten discharge. Therefore baths on the base of tungsten blue is not so promising as baths on the base of molybdenum blue.

Электрохимические покрытия сплавами из металлов группы железа с тугоплавкими металлами, в частности, сплавами никель-молибден и никель-вольфрам, обладают значительной износостойкостью, низким коэффициентом трения о

сталь и чугун, значительными жаростойкостью и жаропрочностью. Одним из ценных свойств сплавов молибдена и вольфрама является их высокая твердость, увеличивающаяся в результате термической обработки [1, 2]. Покрытия сплавами кор-

розионностойки в среде неокисляющих кислот, щелочей, в хлоридсодержащих средах. Сплавы молибдена с металлами группы железа обладают каталитическими свойствами по отношению к реакции выделения водорода в кислых средах [3, 4].

Несмотря на большое количество ценных свойств, покрытия сплавами Ni-Mo и Ni-W не нашли широкого применения на практике. Это связано с отсутствием стабильно работающих электролитов, позволяющих получать осадки сплава высокого качества и постоянного состава. Наиболее перспективными для осаждения этих сплавов считаются аммиачно-цитратные электролиты [5, 6].

Основной проблемой, связанной с применением электролитов для осаждения сплава Ni-Mo, является возможность протекания побочной реакции образования оксида молибдена  $\text{MoO}_2$  и включения его в покрытие. Образованию оксидов Mo способствует снижение плотности тока. Более того, для каждого состава электролита существует некоторая минимально допустимая плотность тока, ниже которой идет только реакция неполного восстановления молибдата с образованием оксида. Включение даже небольших количеств оксида молибдена в покрытие приводит к резкому снижению ВТ сплава, заметному ухудшению его коррозионных и механических свойств.

Подавить образование оксидов молибдена можно путем снижения концентрации ионов аммония ( $\text{NH}_4^+$ ) и увеличения концентрации цитрат-ионов ( $\text{Cit}^{3-}$ ) в электролите [6]. Но такие меры приводят к появлению диффузионных ограничений по разряду молибдена и никеля в сплав, что выражается в том, что ВТ заметно снижается при повышении плотности тока, осадки сплава имеют сильные краевые эффекты, состав сплава становится очень чувствительным к изменению плотности тока.

Нами был использован иной подход к решению проблемы образования на катоде оксидов Mo, заключающийся в замене шестивалентных соединений молибдена, используемых для приготовления электролита, на молибденовую синь.

Все исследования проводились в электролите следующего количественного состава:  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  0,35M (125г/л),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,25 ÷ 0,35 M (33 ÷ 46г/л),  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,21M (59г/л), соединения Mo (0,05M по Mo), NaCl 0,56M (33г/л), pH 8,7.

В аммиачно-цитратных электролитах в ходе работы при повышенной температуре (40-50°C) концентрация аммония постоянно уменьшается в результате испарения аммиака. Поэтому ряд экспериментов проводился не при одной концентрации сульфата аммония, а в некотором диапазоне концентраций (0,25 ÷ 0,35M) для того, чтобы выяс-

нить, как влияет изменение концентрации аммония на свойства электролитов и осадков.

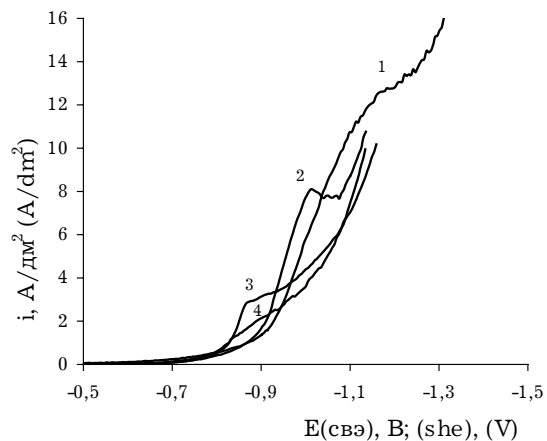
Молибден вводился в раствор в виде молибдата натрия, молибденовой сини или чистого пятивалентного молибдена. Молибденовую синь получали катодным восстановлением молибдата натрия в сильно кислой среде. Чистый пятивалентный молибден получали химическим восстановлением молибдата натрия гидразином в солянокислой среде.

Молибденовые сини представляют собой нестехиометрические соединения, содержащие кислород, пяти- и шестивалентный молибден. Для того, чтобы охарактеризовать состав молибденовой сини, было введено понятие эффективной степени окисления молибдена в электролите (ЭСО):

$$\text{ЭСО} = \frac{v_{\text{Mo}^{+5}} \cdot 5 + v_{\text{Mo}^{+6}} \cdot 6}{v_{\text{Mo}}}$$

где  $v_{\text{Mo}^{+5}}$  - содержание пятивалентного молибдена в электролите, M;  $v_{\text{Mo}^{+6}}$  - содержание шестивалентного молибдена в электролите, M;  $v_{\text{Mo}}$  - суммарное содержание молибдена в электролите, M.

В электролитах с эффективными степенями окисления +6,0; +5,8; +5,3 и +5,0 и концентрацией сульфата аммония 0,35 M были получены катодные потенциодинамические поляризационные кривые при скорости развертки потенциала 5 мВ/с (рис. 1).



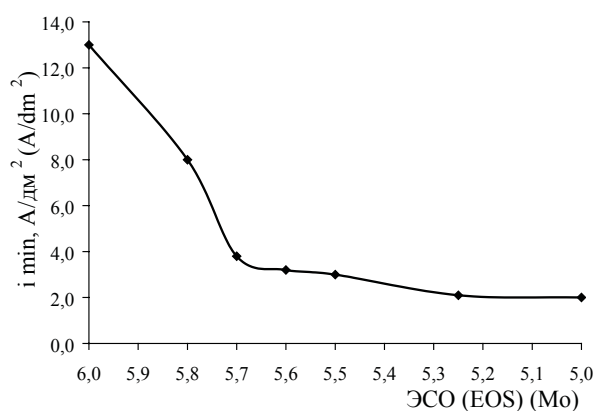
**Рис. 1.** Катодные потенциодинамические кривые осаждения сплава Ni-Mo из электролитов с разными ЭСО (Mo). t 20°C, vE 5 мВ/с  
1. - 6,0; 2. - 5,8; 3. - 5,3; 4. - 5,0.

**Fig. 1.** Polarization curves of Ni-Mo alloy electrodeposition obtained in electrolytes with different EOS (Mo). t 20°C, vE 5mV/s  
1. - 6,0; 2. - 5,8; 3. - 5,3; 4. - 5,0



На всех кривых наблюдается площадка предельного тока, разграничивающая области осаждения оксида молибдена и сплава. При потенциалах до площадки предельного тока осаждается черный оксид молибдена состава  $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  с небольшими включениями металлического никеля. На участке, соответствующем предельному току, осаждается металлический сплав никель-молибден с небольшими включениями оксидов молибдена. Компактные осадки сплава без включения оксидов молибдена в потенциостатическом режиме осаждаются только при потенциалах, соответствующих области после площадки предельного тока. В гальваностатическом режиме сплав без включения оксидов молибдена осаждается при плотностях тока, начиная с предельной плотности тока. Следовательно, предельная плотность тока является той минимальной величиной ( $i_{\min}$ ), при которой возможно осаждение сплава без включения оксидов молибдена.

Величина этой минимальной плотности тока снижается при снижении средней степени окисления молибдена в электролите (рис. 2). Особенно резкое снижение  $i_{\min}$  наблюдается при изменении ЭСО с +6,0 до +5,7. При дальнейшем увеличении доли пятивалентного молибдена уменьшение  $i_{\min}$  не столь значительное.



**Рис. 2.** Зависимость минимально допустимой плотности тока ( $i_{\min}$ ) осаждения сплава от ЭСО молибдена.  $t$  20°C.  
**Fig. 2.** Dependence of minimum current density ( $i_{\min}$ ) of Ni-Mo alloy electrodeposition on EOS (Mo).  $t$  20°C.

Таким образом, частичная или полная замена шестивалентного молибдена на пятивалентный сужает диапазон потенциалов и плотностей тока, в котором протекает неполное восстановление молибдата с образованием оксида молибдена, то есть образование оксида подавляется.

Так как в состав электролитов на основе молибденовой сини входит молибден в разных (ниже +6) степенях окисления, то немаловажным фактором, определяющим возможность их практического применения, является стабильность состава и свойств сплава при длительном хранении. Было установлено, что в аммиачно-цитратном электролите скорость окисления кислородом воздуха входящего в состав молибденовой сини пятивалентного молибдена невысока и составляет примерно 0,06мМ Мо(+5)/сутки. Это говорит о достаточно высокой стабильности молибденовой сини.

Внешний вид, состав и ВТ сплавов, осаждаемых из этих электролитов, также не изменялись в течение длительного старения электролита (табл. 1).

Все это свидетельствует о высокой стабильности электролитов на основе молибденовой сини и позволяет использовать их для дальнейших исследований и практического применения.

В электролите с концентрацией сульфата аммония 0,35 М было также исследовано влияние ЭСО (Mo) на состав и ВТ сплава ( $i$  4 А/дм<sup>2</sup>). Электролиты на основе молибденовой сини содержат молибден в двух степенях окисления: +5 и +6. То, из каких именно частиц происходит разряд молибдена в сплав, неизвестно, поэтому электрохимический эквивалент сплава, а, следовательно, и выход по току сплава не могут быть точно рассчитаны. Было сделано допущение, что разряд молибдена в сплав из всех присутствующих в электролите частиц равновероятен. В этом случае электрохимический эквивалент молибдена может быть рассчитан по формуле:

$$q_{\text{Mo}} = \frac{M_{\text{Mo}}}{\text{ЭСО} \cdot F}$$

**Таблица 1.** Исследование стабильности состава и ВТ сплава во времени ( $t$  30°C, ЭСО +5,6,  $i$  4 А/дм<sup>2</sup>,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,35 М).

**Table 1.** Stability of composition and C.E. of alloy (EOS +5,6)

Сутки (Days)	1	7	11	17	28	42	58
Мо в сплаве, % Mo in alloy, %	22	23	23	22	21,5	21	21
ВТ сплава, % C.E., of alloy	68	68	68	69	69	69	71

Во всем исследованном диапазоне ЭСО молибдена при повышении температуры электролиза с 20°C до 50°C растут содержание молибдена в сплаве и его ВТ. Зависимость состава сплава от эффективной степени окисления в интервале от +5,75 до +5,0 проходит через слабо выраженный максимум. ВТ сплава несколько снижается при увеличении доли пентавалентного молибдена в электролите. Снижение ВТ сплава (и, соответственно, увеличение ВТ водорода) при уменьшении ЭСО молибдена в электролите, по-видимому, может быть объяснено каталитическими свойствами пентавалентного молибдена по отношению к реакции выделения водорода, что подтверждается также данными других исследователей [7, 8]. При полной замене молибдата на пентавалентный молибден наблюдается резкое падение содержания молибдена в сплаве с 20% до 4%. Из этого можно сделать вывод, что для разряда сплава необходимо наличие в электролите Mo(VI).

В электролитах на основе молибденовой сини с ЭСО (Mo) +5,5 с концентрациями аммония 0,25 и 0,35 М были также исследованы состав и ВТ сплава при других плотностях тока (рис.3). Было установлено, что при этих концентрациях сульфата аммония содержание молибдена в сплаве и ВТ сплава незначительно снижаются при повышении плотности тока, причем в электролите с концентрацией сульфата аммония 0,35 М эта зависимость носит менее резкий характер (рис.3). Снижение ВТ сплава и содержания в нем молибдена обусловлено, видимо, появлением диффузионных ограничений по разряду молибдена в сплав при повышении плотности тока.

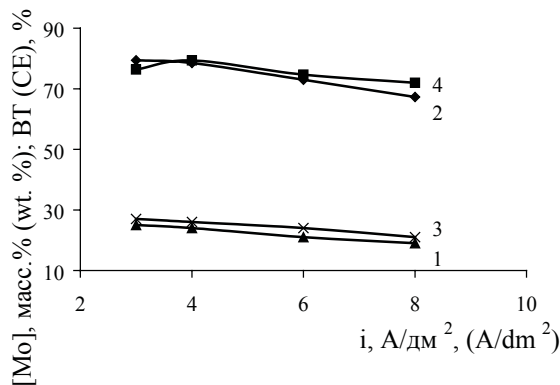


Рис. 3. Зависимость состава и ВТ сплава от плотности тока. t 50°C; ЭСО (Mo) 5,5

1, 2 - содержание Mo в сплаве и ВТ сплава при c((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,25 М; 3, 4 - содержание Mo в сплаве и ВТ сплава при c((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,35 М.

Fig. 3. Dependence of alloy composition and CE on the current density. t 50°C; EOS (Mo) 5,5

1, 2 - Mo content in the alloy and CE at c((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,25 М; 3, 4 - Mo content in the alloy and CE at c((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,35 М

Во всем исследованном диапазоне плотностей тока содержание молибдена в сплавах и ВТ сплавов, полученных в электролитах с концентрацией сульфата аммония 0,35 М (рис. 3, кривые 3 и 4), несколько выше, чем в электролите с 0,25 М (рис. 3, кривые 1 и 2). Однако это различие невелико и составляет 2-6% для ВТ и 1-5% для содержания Mo. Слабая зависимость состава сплава и ВТ от концентрации аммония в электролите, безусловно, является преимуществом, так как при работе с этими электролитами нет необходимости точно поддерживать концентрацию аммония.

Во всем исследованном диапазоне плотностей тока из этих электролитов осаждались светлые, гладкие, полублестящие осадки сплава Ni-Mo. Покрытия толщиной 10 мкм, полученные из этих электролитов, характеризовались не очень высокими внутренними напряжениями, которые уменьшались при повышении плотности тока и при снижении концентрации аммония в электролите (рис. 4, кривая 1, 3). При увеличении толщины покрытия до 20 мкм внутренние напряжения осадков сплава, полученных из электролитов с 0,25 М сульфата аммония, практически не изменялись (рис. 4, кривая 2), в то время как внутренние напряжения осадков, полученных из электролитов с 0,35 М сульфата аммония, увеличивались почти вдвое (рис. 4, кривая 4).

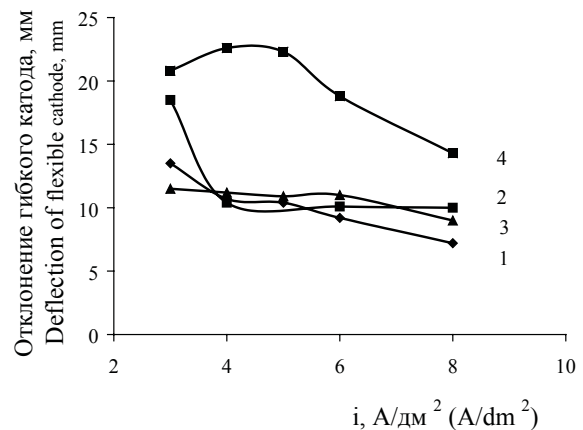


Рис. 4. Зависимость внутренних напряжений осадков сплава от плотности тока.

t 50°C; ЭСО (Mo) 5,5.

c((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,25 М: 1. - 10мкм, 2. - 20мкм; c((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,35 М: 3. - 10мкм, 4. - 20мкм.

Fig. 4. Dependence of internal stress of alloy deposits on current density.

t 50°C; EOS (Mo) 5,5:

c((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,25 М: 1. - 10mkm, 2. - 20mkm; c((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,35 М: 3. - 10mkm, 4. - 20mkm

Была также исследована пористость получаемых осадков сплава (табл. 2). Осадки толщиной 10 мкм, полученные из электролитов с 0,25 М аммония, были практически беспористыми, что, безусловно, является преимуществом данного типа электролитов по сравнению с другими электролитами для осаждения сплава никель-молибден. С увеличением плотности тока количество пор снижалось, что соответствовало уменьшению внутренних напряжений. Осадки толщиной 15 мкм во всем диапазоне плотностей тока не растрескивались, и образование большого количества пор отмечалось только при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup>.

В электролите с концентрацией сульфата аммония 0,35 М компактные осадки сплава толщиной 15 мкм с незначительной пористостью образовывались только при плотности тока 8 А/дм<sup>2</sup>, соответствующей минимальным внутренним напряжениям. Осадки сплава, полученные при меньших плотностях тока, растрескивались при этой толщине.

Таким образом, из электролитов на основе молибденовой сини в широком диапазоне плотностей тока осаждаются компактные, качественные осадки сплава, которые при толщине 10 мкм являются практически беспористыми и характеризуются низкими внутренними напряжениями. На рис. 5 представлены фотографии стальных деталей, покрытых сплавом никель - молибден толщиной 10 мкм, полученном при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup>.

Путем снятия полярографических кривых было установлено, что в электролитах на основе молибденовой сини при pH 3,0 восстановление шестивалентного молибдена идет более глубоко по сравнению с электролитами с ЭСО +6,0, что выражалось в появлении дополнительной полярографической волны в электролите с молибде-



**Рис. 5.** Фотографии деталей, покрытых сплавом Ni-Mo из электролита на основе молибденовой сини с ЭСО (Mo) 5,5.

**Fig. 5.** Foto of Ni-Mo alloy coatings obtained from electrolyte based on molybdenum blue with EOS (Mo) 5,5

**Таблица 2.** Результаты испытаний на пористость.  
**Table 2.** Results of study of alloy porosity

i, А/дм <sup>2</sup> A/dm <sup>2</sup>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,25 М		(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,35 М	
	10мкм (μ m)	15мкм (μ m)	10мкм (μ m)	15мкм (μ m)
	Количество пор на 1 см <sup>2</sup> Number of pores per one cm <sup>2</sup>		Количество пор на 1 см <sup>2</sup> Number of pores per one cm <sup>2</sup>	
3	1	5 очень мелких 5 very small	1	потрескался и зарос cracked
4	0,5	1	0,5	растрескался cracked
6	1	0,5	1	очень много very much
8	0	0	0	1

новой синью. В связи с этим было решено исследовать восстановление молибденовой сини на твердом электроде в аммиачно-цитратном электролите при pH 3,0 при различных плотностях тока. Исследования проводились в электролите, не содержащем ионов никеля, следующего состава:  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  0,12 М (43 г/л),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  1,0 М (132 г/л),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1,0 М (142 г/л), молибденовая синь с ЭСО +5,5 (0,02 М по Мо). Из этого электролита при плотностях тока выше 30 А/дм<sup>2</sup> через 10-20 минут электролиза (в зависимости от плотности тока) был получен сплошной осадок металлического вида. РФЭС анализ показал, что осадок представляет собой чистый металлический молибден, не содержащий металлов – соосаждителей. На рис. 6 представлена фотография одного из таких осадков.



**Рис. 6.** Фотография осадка металлического Мо на меди, полученного из электролита без ионов никеля на основе молибденовой сини.

**Fig. 6.** Foto metal Mo deposit obtained on the copper base from electrolyte based on molybdenum blue without nickel ions

Так как из электролитов на основе молибденовой сини, не содержащих ионов никеля, при высоких плотностях тока возможно осаждение металлического молибдена, то была также исследована возможность получения сплавов с высоким содержанием молибдена (более 50 ат.%). Для этого вводили небольшие количества ионов никеля в электролиты с молибденовой синью и вели осаждение при плотности тока 50 А/дм<sup>2</sup>. В диапазоне от 0 до 1,3 мМ Ni<sup>2+</sup> содержание молибдена в катодном осадке изменялось незначительно: от 100 до 96 %, при дальнейшем повышении концентрации Ni<sup>2+</sup> в электролите содержание никеля в сплаве резко возрастало. Осадки, полученные из электролитов с концентрацией ионов никеля менее 2 мМ, были блестящими с красивым черным

оттенком. При дальнейшем увеличении концентрации Ni<sup>2+</sup> в электролите осадки становились значительно более светлыми и матовыми. ВТ сплава с увеличением концентрации ионов никеля возрастал практически линейно.

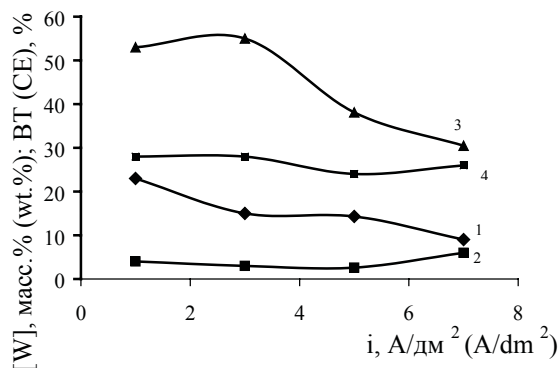
Общепринято считать, что молибден и вольфрам, являющиеся тугоплавкими металлами и находящиеся в одной группе, обладают сходными химическими и электрохимическими свойствами. Поэтому интересно было также изучить свойства электролитов на основе вольфрамовой сини для осаждения сплава Ni-W. Исследования проводились в электролите следующего состава:  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$  0,35М (125г/л),  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  0,15М (20г/л),  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0,12М (34г/л) соединения W (0,2М по W),  $\text{C}_6(\text{OH})_4\text{H}_4\text{O}_2$  0,1М (17,5г/л), pH 8.

Вольфрам в этот электролит вводился в виде вольфрамата натрия или в виде вольфрамовой сини. Вольфрамовую синь получали катодным восстановлением вольфрамата при pH 3,0, так как при более низких pH в растворе выпадала вольфрамовая кислота. По аналогии с молибденовой синью состав вольфрамовых синей характеризовали величиной ЭСО (W).

Минимальная эффективная степень окисления вольфрама, которую удалось получить таким образом, составляла +5,7. Скорость окисления пятивалентного вольфрама, входящего в состав вольфрамовой сини, значительно выше по сравнению с пятивалентным молибденом и составляет примерно 48 мМ W(+5)/сутки. Для предотвращения окисления W(+5) в электролит вводилось 0,1 М аскорбиновой кислоты. При этом скорость окисления пятивалентного вольфрама снижалась до 0,2 мМ W(+5)/сутки, т.е. она оставалась примерно в 2,5 раза выше, чем скорость окисления пятивалентного молибдена в молибденовой сини.

В электролитах для осаждения сплава никель-вольфрам образование на катоде оксидов вольфрама не является такой серьезной проблемой, как в случае со сплавом никель-молибден. Из электролита на основе шестивалентного вольфрама сплав без оксидов вольфрама начинает осаждаться при плотности тока 0,7 А/дм<sup>2</sup>. При плотности тока 1-2 А/дм<sup>2</sup> из этого электролита осаждаются матовые, светлые, равномерные осадки сплава без краевых эффектов. При дальнейшем повышении плотности тока осадки становятся темными, появляются выраженные краевые эффекты, что обусловлено возникновением диффузионных ограничений по разряду вольфрама и никеля в сплав. ВТ сплава и содержание вольфрама в сплавах, полученных из этого электролита, снижаются при повышении плотности тока (рис.7, кривые 1 и 3). Поэтому при разработке нового электролита для осаждения сплава Ni-W наибо-

лее важным является повышение максимальной плотности тока, при которой возможно осаждение качественных осадков сплава без выраженных краевых эффектов.



**Рис. 7.** Зависимость состава и ВТ сплава от плотности тока. 1, 3 - содержание W в сплаве и ВТ сплава в электролите с ЭСО (W) 6,0  
2, 4 - содержание W в сплаве и ВТ сплава в электролите с ЭСО (W) 5,95

**Fig. 7.** Dependence of the alloy composition and CE on the current density.  
1, 3 - W content in the alloy and CE in the electrolyte with EOS (W) 6,0  
2, 4 - W content in the alloy and CE in the electrolyte with EOS (W) 5,95

Появление в электролите даже небольших количеств пентавалентного вольфрама при замене вольфрамата на вольфрамовую синь с ЭСО (W) +5,95 сильно влияет на внешний вид, состав и ВТ сплава. Из электролита на основе вольфрамовой сини светлые осадки сплава без краевых эффектов осаждаются при плотностях тока 1-5 А/дм<sup>2</sup>. Ухудшение качества осадков происходит только при более высоких плотностях тока. Состав и ВТ сплава в этом электролите слабо зависят от плотности тока, но во всем исследованном диапазоне плотностей тока выход по току и содержание вольфрама в сплаве существенно ниже, чем в электролите на основе вольфрамата (рис.7, кривые 2 и 4). Дальнейшее уменьшение ЭСО (W) в электролите практически не влияет на внешний вид, состав и ВТ сплава.

Таким образом, замена шестивалентного вольфрама на вольфрамовую синь делает возможным получение качественных осадков сплава без краевых эффектов в более широком диапазоне плотностей тока, но при этом резко подавляется осаждение сплава и, особенно, вольфрама. Также было установлено, что в этих электролитах, в отличие от электролитов для осаждения сплава

Ni-Mo, снижение ЭСО (W) не влияет на величину  $i_{min}$ .

Полярографические исследования в электролитах без никеля показали, что во всем диапазоне pH более глубокого восстановления вольфрама при замене вольфрамата на вольфрамовую синь не происходит. Также было установлено, что на твердом катоде в аммиачно-цитратных электролитах без никеля даже при высоких плотностях тока чистый металлический вольфрам не образуется.

Таким образом, несмотря на схожесть вольфрама и молибдена, введение молибденовой и вольфрамовой сини в соответствующие электролиты оказывает разное влияние на осаждение, соответственно, сплавов Ni-Mo и Ni-W. Введение вольфрамовой сини в электролит не уменьшает нижний предел плотностей тока образования качественных осадков сплава Ni-W, как в случае со сплавом Ni-Mo, а увеличивает верхний. Но при этом замена шестивалентного вольфрама на вольфрамовую синь приводит к резкому снижению содержания вольфрама в сплаве и его ВТ. Учитывая высокую скорость окисления пентавалентного вольфрама, был сделан вывод о нецелесообразности замены вольфрамата натрия на вольфрамовую синь в электролитах для осаждения сплава Ni-W.

### Выводы

1. В электролитах для осаждения сплава Ni-Mo замена шестивалентного молибдена на молибденовую синь приводит к подавлению реакции неполного восстановления шестивалентного молибдена до оксидов, что выражается в снижении минимальной плотности тока, при которой возможно осаждение сплава без оксидов.

2. Из электролитов на основе молибденовой сини в широком диапазоне плотностей тока с высоким ВТ осаждаются компактные осадки сплава с высоким содержанием молибдена (не менее 20 мас.%). При толщине 10 мкм полученные осадки являются практически беспористыми.

3. Состав и свойства электролитов на основе молибденовой сини остаются устойчивыми в течение длительного времени.

4. При pH 3,0 из электролитов на основе молибденовой сини, не содержащих металлов подгруппы железа, при высоких плотностях тока на катоде осаждается металлический молибден. В присутствии небольших количеств ионов никеля из этих электролитов осаждаются сплавы с высоким содержанием молибдена (более 50 ат.%).

5. Введение в электролиты для осаждения сплава Ni-W даже небольших количеств пентавалентного вольфрама приводит к увеличению мак-

симальной плотности тока, при которой образуются осадки сплавов без краевых эффектов. Вместе с тем осаждение сплава и, особенно вольфрама в сплав, резко подавляется. В отличие от Mo(+5), пятивалентный вольфрам в аммиачно-цитратных электролитах крайне неустойчив к окислению.

Список литературы.

1. Brenner A. Electrodeposition of alloys. Principles and practice. Academic press, New York and London, 1963, v. I.
2. Кукушкина К.В. Электроосаждение сплавов Ni-W и Co-W. Автореф. канд. дис. М.: 2004, 16 с.
3. Highfield J.G., Oguro K., Grushko B. Raney multi-metallic electrodes from regular crystalline and quasi-crystalline precursors: I. Cu-stabilized Ni/Mo. *El. acta*, 2001. - 52, 19.- P. 6041

4. Highfield J.G., Claude E., Oguro K. Electrocatalytic synergism in Ni/Mo cathodes for hydrogen evolution in acid medium: a new model. *El. acta*, 1999.-44, 16.- P. 2805.

7. Васько А.Т. Электрохимия молибдена и вольфрама.– Киев.: Наукова думка, 1977.– 172с.

8. Павлов М.Р. Электроосаждение сплава никель-молибден. Канд. дис. М.: 2004, 104 с.

*РХТУ им. Д.И.Менделеева,  
Москва, Россия.*

*Mendeleev University of Chemical Technology of  
Russia, Moscow, Russia*

## **Влияние водорода на структуру и свойства электролитического цинкового покрытия**

**Криштал М.М., Ясников И.С., Еремичев А.А., Караванова А.А.**

Представлены результаты исследования влияния выделения водорода в процессе гальванического цинкования на формирование структуры цинкового покрытия и последующие ее изменения при обезводороживании. Выявлена природа и предложены механизмы формирования слоистости цинкового покрытия.

### **Effect of Hydrogen on the Structure and Properties of Electrodeposited Zinc**

**Krishtal M.M., Yasnikov I.S., Eremichev A.A., Karavanova A.A.**

Results of the study of hydrogen evolution by-process during zinc plating from alkaline solutions on the formation of coating structure and its successive dehydrogenation. Hydrogen content in the coating as plated is 60 times higher than that in the base metal (steel 70) and is as high as 400 cm<sup>3</sup> per 100 g of the coating. The nature and the causes of the formation of laminated zinc coatings have been studied and an explanation has been put forward. Increased number of micropores was found at the layers boundaries and their distribution across the plate thickness is responsible for its laminated structure. Formation of periodic porous structure

may be caused by counter-phase periodic changes of current efficiencies for zinc and hydrogen caused, e.g., by the motion of a part in the plating barrel or by some auto-oscillating process. The dehydrogenation of the coatings was shown to cause the "expansion" of the coating and formation of closed and "opened" (broken) blisters (Fig.1, 2). This effect is explained by the transportation of atomic hydrogen into pores, located mainly at the layers boundaries followed by the formation of hydrogen molecules leading to pores growth and their unification under the action of the pressure developed by hydrogen gas (Fig.3).

В реальных процессах электроосаждения на поверхности катода наряду с осаждением металла происходит разряд ионов водорода. При этом часть атомов водорода не успевает объединиться в молекулы и удалиться в виде газа, а часть захватывается растущим покрытием, вызывая его наводороживание и, в дальнейшем, в результате диффузии атомарного водорода в основу, наводороживание стали. В процессе эксплуатации изделий водород может вызывать заметное охрупчивание металлов и сплавов (водородную хрупкость), которое проявляется, прежде всего, на высокопрочных и высокоуглеродистых сталях [1-8]. Известно, что наиболее сильное наводороживание стальных изделий проявляется при цинковании в щелочных цинканных электролитах [1,3,4,6]. Поэтому, для удаления водорода из ответственных высоконагруженных деталей, в том числе пружинных, после гальванического цинкования обычно используют технологическую операцию термического обезводороживания (нагрев

и выдержка в печи 2–23 часа при температуре около 200 °С), что, в свою очередь, может вызвать изменения структуры и свойств покрытия [6,7].

Согласно данным [5,8] большое влияние на кинетику термического обезводороживания покрытия и основы оказывают органические включения, включающиеся в покрытие из растворенных в электролите органических блескообразующих добавок. Эти добавки адсорбируются по границам кристаллитов, блокируя тем самым пути транспорта водорода, который в случае кадмиевых и цинковых покрытий может диффундировать через осадок только интеркристаллически [5,8]. В блестящих покрытиях органических включений содержится намного больше, чем в матовых. Поэтому при обезводороживании стальных изделий с матовыми покрытиями водород из основы удаляется практически полностью, а из изделий с блестящими цинковыми покрытиями полное удаление водорода затруднено и часто не достигается даже при длительном прогреве в течение 10-24 часов

[1,2]. После цинкования водород в стальной основе и цинковом покрытии находится в разных состояниях и в разных концентрациях, причём кинетика обезводороживания деталей с блестящим покрытием включает выход водорода из покрытия как в основу, так и в атмосферу и, в дальнейшем, из стали через покрытие наружу [1,2].

После обезводороживания иногда может наблюдаться повышение шероховатости поверхности пассивирующих (хроматных) пленок, связанное с выделением водорода. При этом может нарушаться сплошность таких покрытий, что приводит к снижению их стойкости и к ухудшению внешнего вида покрытия.

Несмотря на результаты многочисленных исследований как в отечественной, так и в зарубежной практике, до настоящего времени не существует точных рекомендаций по длительности и температуре обезводороживания после гальванического цинкования, учитывающих толщину и прочностные свойства стального изделия, его назначение, содержание в нём углерода и примесей, толщину покрытия, его структуру, степень блеска. Этим объясняются нередкие поломки при эксплуатации оцинкованных стальных изделий (особенно пружинных).

Остаются непонятными причины появления некоторых структурных особенностей цинковых покрытий, формируемых при электроосаждении. Например, до сих пор не объяснены причины появляющейся иногда слоистости покрытия и ее природа [8,9].

Цель настоящей работы – установление закономерностей влияния водорода на структуру и свойства покрытия при гальваническом цинковании и последующем обезводороживании.

#### **Образцы и методики проведения исследований**

Плоские образцы из стали 70 (толщина листа 1,6 мм) исследовали в различных состояниях: исходном перед цинкованием (после закалки и отпуска); после цинкования в щелочном цинкатном электролите (30 мин), а также после термической обработки (через 2 ч после нанесения покрытия выдержка в печи на воздухе при 160°C в течение 1 ч.).

Содержание водорода определяли с помощью газоанализатора АНВАК в образцах до цинкования, после цинкования без обезводороживания и после обезводороживания. Дополнительно, для оценки характера распределения водорода по толщине образцов, определяли содержание водорода в оцинкованных образцах до и после обезводороживания с механически удаленным покрытием (до 10 мкм с плоских поверхностей).

Металлографические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO 1455 VP (CARL ZEISS, Германия) с рентгеновским энергетическим спектрометром INCA Energy-300.

#### **Результаты исследований и их обсуждение**

Результаты определения содержания водорода приведены в таблице.

**Таблица 1.** Содержание водорода в образцах.  
**Table 1.** Quantity of hydrogen in samples

Состояние образцов State of samples	Количество водорода (среднее из трех проб), см <sup>3</sup> /100 г металла Quantity of hydrogen (average of 3 samples), cm <sup>3</sup> /100g
Без покрытия Without coating	3,0
После цинкования без обезводороживания After zinc plating without heat treatment	12,4
После цинкования и обезводороживания After zinc plating and heat treatment	9,2
После цинкования и механического удаления покрытия After zinc plating and mechanical removing coating from sample	6,4
После цинкования, обезводороживания и механического удаления покрытия After zinc plating, heat treatment and mechanical removing coating from sample	4,9

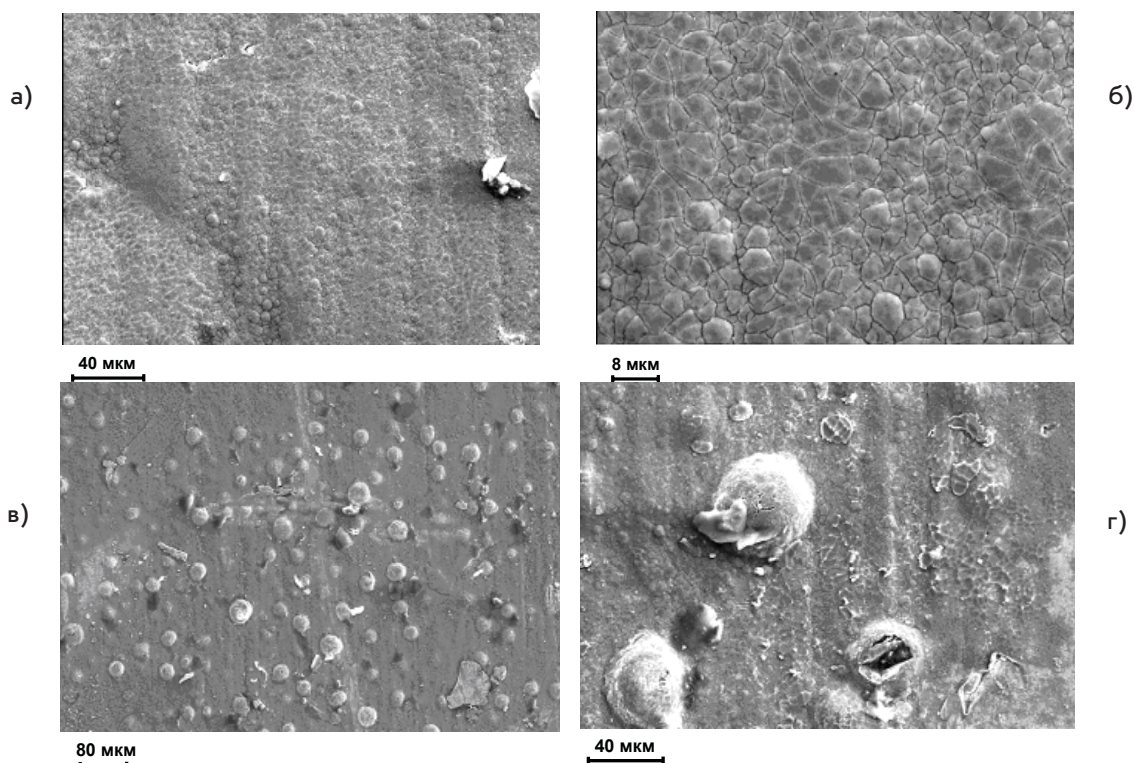
Из данных таблицы следует, что после цинкования содержание водорода на 100 г металла покрытого образца повышается с 3,0 до 12,4 см<sup>3</sup>. Дальнейшая выдержка при 160°C в течение 1 ч приводит к частичному обезводороживанию – снижению содержания водорода до 9,2 см<sup>3</sup>/100 г. Сравнение содержания водорода в оцинкованных образцах и в образцах после механического удаления покрытия показывает, что основная часть водорода после цинкования находится в цинковом покрытии. Концентрация водорода в металле основы оказывается практически в 2 раза ниже, чем в образцах с покрытием, как до, так и после обезводороживания. Путем пересчета на толщину покрытия можно оценить концентрацию водорода



в покрытии. Она составляет около  $400 \text{ см}^3$  на 100 г покрытия после цинкования и около  $200 \text{ см}^3$  на 100 г покрытия после обезводороживания по заданному режиму, т. е. превышает концентрацию в металле основы примерно в 60 и 40 раз, соответственно.

Морфология цинкового покрытия до и после обезводороживания при различных увеличениях показана на рис. 1. После цинкования без

обезводороживания на поверхности четко видны границы зерен цинка (рис. 1, а,б). После обезводороживания по всей поверхности покрытия наблюдаются нераскрывшиеся и раскрывшиеся (лопнувшие) вздутия округлой формы диаметром 10–30 мкм (рис. 1, в,г). По сравнению с покрытием до обезводороживания вблизи раскрывшихся вздутий заметны утонения границ зерен.



**Рис. 1.** Цинковое покрытие на стали 70 до (а,б) и после (в,г) обезводороживания.  
**Fig.1.** Zinc coating on the steel 70 before heat treatment (а,б) and after heat treatment (в,г)

Металлографическим анализом цинкового покрытия до и после обезводороживания выявлена его слоистая структура (рис. 2).

При обезводороживании выделение водорода по границам слоев приводит к образованию линзообразных пустот (рис. 2, б), которые на поверхности видны как округлые вздутия (рис. 1, в,г). Такое «разбухание» покрытия приводит к значительному увеличению его толщины: после цинкования толщина покрытия составляла 5–7 мкм, а после обезводороживания – 7–9 мкм, причем в отдельных участках с вздутиями – до 15 мкм. Хотя раскрывшиеся пустоты не являются сквозными, их образование нарушает сплошность пассивирующего слоя, существенно снижая коррозионную стойкость покрытия.

Для объяснения природы слоистости цинкового покрытия в качестве рабочей гипотезы было высказано предположение о неоднородном периодическом по толщине покрытия выделении органических блескообразующих добавок. Для проверки этой гипотезы проводили рентгеноспектральный микроанализ распределения углерода, как основного химического элемента органических соединений, по толщине покрытия вдоль линии нормали к поверхности образца. В результате проведенного анализа никаких ликваций углерода, коррелирующих с распределением границ слоев покрытия, выявлено не было. Таким образом, было доказано, что слоистость покрытия не связана с неоднородностью выделения органических добавок.

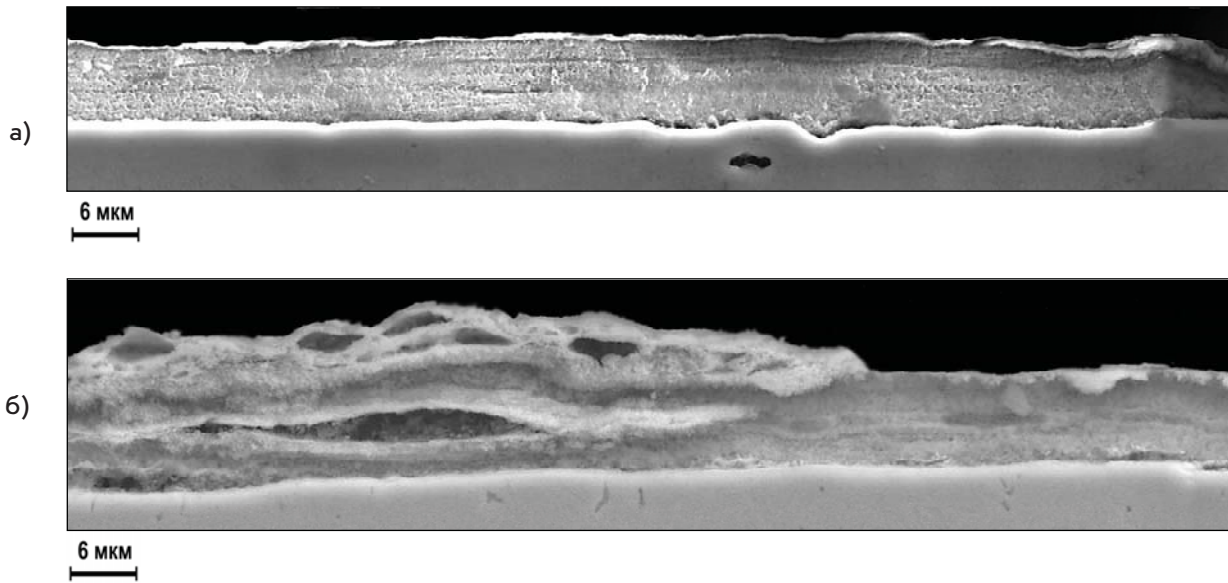


Рис. 2. Цинковое покрытие на образце стали 70 до (а) и после (б) обезводороживания.  
Fig.2. Zinc coating on the steel 70 before heat treatment (a) and after heat treatment (б)

Более подробно слоистую структуру цинкового покрытия изучали на образцах с покрытием толщиной 30 мкм после длительного естественного старения (6 месяцев при комнатной температуре) и после последующей дополнительной термической обработки (240 °С в течение 2 ч). На рис.3 хорошо видно, что искажения формы слоев повторяют неровности покрываемой поверхности, затухая по мере удаления от них. Границы слоев представляют собой области с повышенной плотностью микро- и нанопор (диаметром ~ 102–103 нм). Размеры пор увеличиваются в процессе обезводороживания, причем развитие процесса приводит к их слиянию (рис. 3.а, 3.б и 3.в).

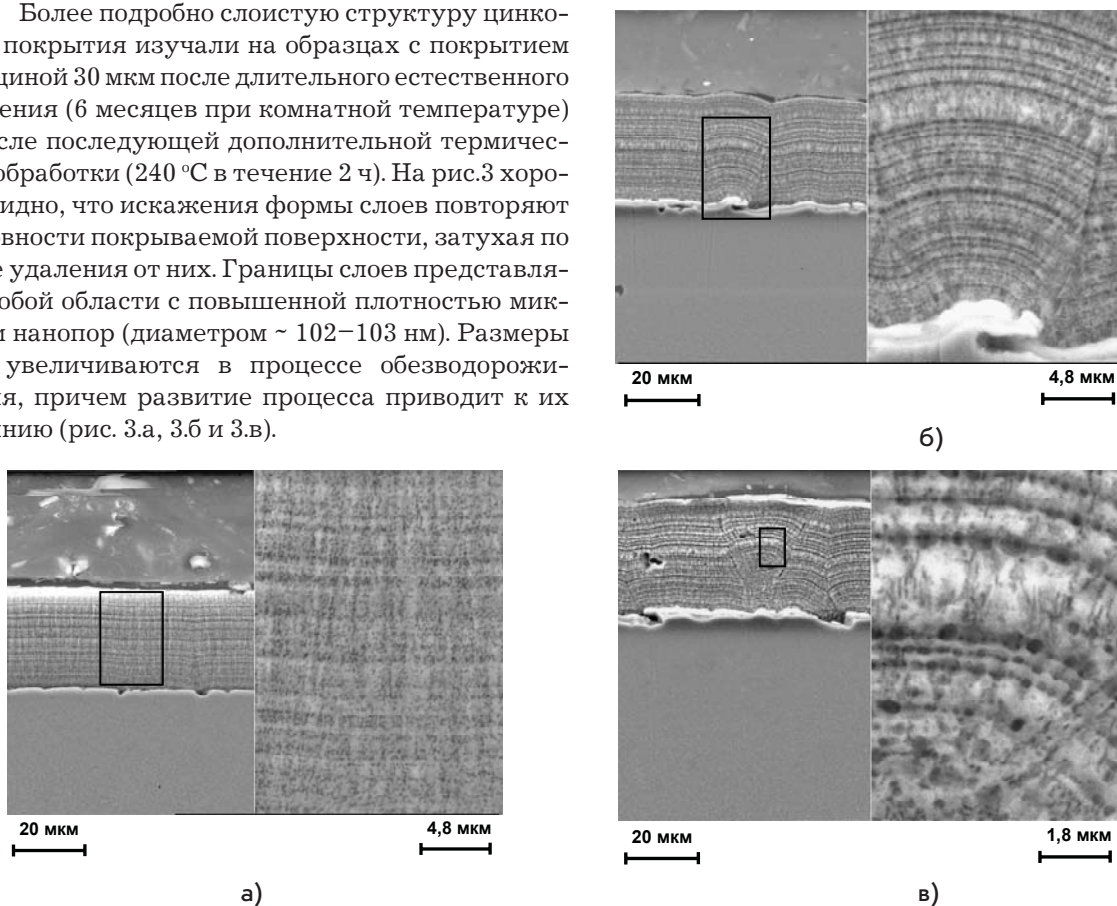


Рис. 3. Цинковое покрытие на образце стали 70 после длительного естественного старения: (а) – без термообработки, (б) и (в) - после дополнительной термообработки (240°С x2 часа).

Fig.3. Zinc coating on the steel 70 after long ageing (a) and after additional heat treatment (240°С, 2 h\*r) (б, в)

Таким образом, природа слоистости цинкового покрытия заключается в периодическом по толщине покрытия распределении микро и нанопор, содержащих молизованный водород. Исходные поры в цинковом покрытии являются стоками для атомарного водорода, который, молизуясь, приводит к повышению давления в порах до уровня, вначале превышающего предел текучести, а затем и прочность перемычек между отдельными порами, вызывая разрушение этих перемычек.

Формирование слоистой структуры цинкового покрытия можно объяснить следующим образом. При электроосаждении выделяется водород, часть которого, молизуясь, образует газовые пузыри, удерживаемые на поверхности металла силой поверхностного натяжения. В процессе электроосаждения такие пузыри продолжают расти, в том числе путем коагуляции, и, достигая определенных размеров, за счет подъемной силы отрываются от поверхности металла. Если же скорость электроосаждения достаточно велика, газовые пузыри, не успевая вырасти до нужных размеров, будут фиксироваться осаждаемым металлом покрытия. Количество водорода, выделяющегося совместно с осаждением цинка на катоде, зависит от выхода по току водорода (доля тока, затрачиваемого на выделение водорода). В щелочных электролитах выход цинка по току падает с ростом плотности тока, и количество выделяемого водорода будет тем больше, чем выше катодная плотность тока [6]. Таким образом, колебания плотности тока приводят к колебаниям в противофазе выхода цинка и выхода водорода по току. Такие колебания могут быть связаны с перемещениями изделия в процессе цинкования между участками технологической зоны с различной плотностью тока. В результате будет формироваться структура с периодически изменяющейся по толщине покрытия плотностью пор. Например, при нанесении гальванических покрытий во вращающихся (цилиндрических или лопастных) или качающихся барабанах, распределение потенциала в пространстве между анодами и покрываемыми деталями, а также плотность тока на их поверхности оказываются весьма неоднородными [8]. В этих условиях основным фактором, определяющим колебания скорости осаждения покрытия на участках поверхности деталей, является их механическое перемещение. Так, периодичность появления деталей в участках технологической зоны гальванической ванны с различными условиями электроосаждения, задаваемая, например, частотой вращения барабана, может обуславливать периодичность процесса выделения водорода по мере роста покрытия и формирование его периодичной пористой структуры.

Также возможен другой механизм формирования такой структуры. При постоянной скорости электроосаждения увеличение количества адсорбированных на поверхности газовых пузырей должно вызывать повышение скорости роста покрытия по нормали к поверхности, поскольку на самих пузырях покрытие расти не может. Когда пузыри одного слоя окажутся преимущественно закрыты покрытием, скорость роста покрытия по нормали к поверхности уменьшится. Дальнейшее возникновение достаточного количества адсорбированных на поверхности газовых пузырей может вызвать повторение процесса. По-видимому, такая конкуренция в скорости роста газовых пузырей и скорости роста толщины покрытия может вызвать автоколебательный режим, приводящий к формированию слоистого распределения газовых (водородсодержащих) пор.

Описанные механизмы образования слоистой структуры гальванического цинкового покрытия не исключают друг друга и могут реализовываться одновременно.

#### **Выводы**

1. Содержание водорода в гальваническом покрытии до обезводороживания в 60 раз превышает концентрацию водорода в металле основы (сталь 70), достигая 400 см<sup>3</sup>/100 г покрытия. При этом значительная часть водорода в покрытии находится в молекулярном состоянии в микро- и нанопорах.

2. На границах слоев гальванического цинкового покрытия наблюдается повышенная плотность нано- и микропор, периодичность расположения которых по толщине покрытия обуславливает слоистость его структуры. Формирование периодической пористой структуры может быть обусловлено колебаниями в противофазе выхода цинка и выхода водорода по току, возникающими при перемещении детали в процессе цинкования между различными участками технологической зоны, отличающимися плотностью тока (например, при использовании вращательных устройств) или автоколебательным процессом.

3. Нагрев для обезводороживания приводит к «разбуханию» покрытия и появлению на его поверхности нераскрывшихся и раскрывшихся (лопнувших) вздутий. Этот эффект объясняется стоком атомарного водорода в поры, находящиеся преимущественно на границах слоев покрытия, с последующей молизацией водорода, приводящей к росту и слианию микропор под действием давления молекулярного водорода, раскрывающего их.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 07-02-96613-р\_поволжье\_а.

Авторы благодарят В.В.Окулова за интерес к работе и ценные замечания.

*Список литературы*

1. Кудрявцев В.Н. Журнал «ВХО им. Д.И. Менделеева». - 1988. - 3. - С. 289.
2. Кудрявцев В.Н. Итоги науки и техники, серия «Электрохимия», -1972, -8, -С.156.
3. Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. - 244 с.
4. Brass A.-M., Chene J. Corrosion Science. - 2006.- V. 48. - P. 3222.
5. Кудрявцев В.Н., Решетникова Н.Ф., Колесниченко А.А. и др. Электрохимия, 1978, -14, №12, С.1800.
6. Чертов В.М. Международный научный журнал "Альтернативная энергетика и экология" АЭЭ. - 2005. - 7(27). - С. 28
7. Максимчук В.П., Половников С.П. Водородное растрескивание высокопрочных сталей после нанесения гальванохимических покрытий. - М.: Энергоатомиздат. 2002.- 319 с.
8. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. - М.: Глобус. - 2008. - 252 с.
9. Проскурин Е.В., Попович В.А., Мороз А.Т. Цинкование: Справочное изд. - М.: Металлургия. - 1988. - 528 с.
10. Андреев И.Н., Зотеев К.А., Межевич Ж.В., Коробов А.С. Тез. докл. IV Международной конференции "Покрытия и обработка поверхности". - М.: РХТУ. -, 2007. - С. 13

*Тольяттинский государственный  
университет, Тольятти, Россия  
Togliatti State University, Togliatti, Russia*

## Избирательное нанесение защитных электрохимических покрытий

**Салахова Р.К., Ильин В.А., Семёнычев В.В., Тюриков Е.В.**

Рассматриваются варианты технологических процессов локального нанесения цинковых и кадмиевых покрытий методом электронатирирования. Описана схема установки и особенности применения специальных анодов. Представлена технология локального осаждения двухкомпонентных сплавов на основе цинка (Zn-Ni) с использованием засыпных анодов из гранул этих металлов.

### Selective Electroplating

**Salakhova R.K., Ilyin V.A., Semyonichev V.V., Turikov E.V.**

Advantages of repairing technology by local electroplating for the restoration of worn or damaged coatings are discussed. Principal design of a corresponding electrolytic cell is shown in Fig.1 and 2. Functional characteristics of cadmium and zinc coatings obtained in this way are some as those achieved in a conventional plating tank or are even better in some aspects (deposition rate, microhardness, surface roughness).

В настоящее время для восстановления поврежденных защитных покрытий наиболее широко используются технологии нанесения покрытий электрохимическим способом в гальванических ваннах. Современные электрохимические способы ремонта покрытий позволяют получать более высокие эксплуатационные характеристики рабочих поверхностей, чем они были до ремонта, не говоря о том, что полностью восстанавливаются геометрические размеры. Гальванические способы восстановления покрытий на деталях (ремонт) позволяют снизить до минимума затраты на последующую механическую обработку, исключить термические воздействия на материал детали, они отличаются сравнительной простотой, дешевизной, доступностью применяемых материалов и возможностью групповых обработок деталей. Но у указанного способа есть и недостатки:

- необходим специализированный участок нанесения покрытий;
- требуется предварительно удалить старое поврежденное покрытие,
- необходимо отделение нейтрализации отходов, переработки и утилизации.

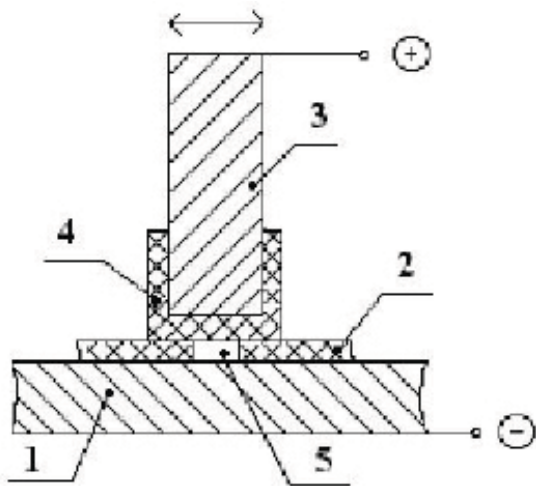
Этих недостатков можно избежать при использовании для ремонта поврежденных покры-

The properties of these coatings and conventional ones are shown in Fig.3. Local deposition of zinc-nickel coatings based on the use of bulk Zn-Ni anodes has been developed. A flow-sheet for this process is shown in Figs 4, 5. Using X-ray florescent spectroscopy the effect of weight ratio of Zn and Ni balls in the bulk anodes on Ni concentration in the coating was studied and the results obtained are shown in Fig.6.

тий метода электронатирирования. Основным преимуществом метода натирирования является возможность нанесения (ремонта) покрытия на ограниченную или всю поверхность детали непосредственно в месте её использования, т.е. без демонтажа узлов и агрегатов. Эти высокоэффективные разработки позволили значительно сократить сроки ремонтных работ и снизить их себестоимость.

Схема процесса электроосаждения гальванических покрытий методом натирирования представлена на рисунке 1 [1]. Ремонт повреждённых покрытий методом натирирования позволяет исключить применение гальванических ванн и очистных сооружений, значительно снизить потери электролита, уменьшить загрязнение воздуха и соответственно повысить экологическую безопасность [2].

Мировым лидером в разработке и применении этого метода является фирма SIFKO SELECTIVE PLATING (SIFKO) США, г. Кливленд, имеющая свои филиалы во многих странах мира и предлагающая потребителям полный комплекс для реализации технологии электронатирирования. Метод локального электроосаждения (натирирование) получил широкое распространение в США, Японии, странах западной Европы и занял свою экономическую нишу.



**Рис. 1.** Схема процесса электроосаждения гальванопокрытий методом натирания. 1. Деталь (катод); 2. Маска (диэлектрическое покрытие); 3. Анод; 4. Пористое покрытие анода; 5. Зона электроосаждения.  
**Fig. 1.** Principles of local plating process. 1. – object to be plated; 2. – insulating shield; 3. – anode; 4. – porous anode coating; 5. – area to be plated

Преимуществом данной установки является ее портативность, несложность в техническом оформлении и возможность самостоятельного проектирования. Специальные аноды, применяемые при нанесении покрытия, изготавливаются таким образом, чтобы геометрическая форма анода максимально соответствовала геометрии покрываемой поверхности. Это позволяет проводить ремонт ограниченных участков сложных устройств (механизмов) без демонтажа и часто

непосредственно на ремонтных предприятиях. Специальный анод для нанесения покрытий методом локального электроосаждения защищён свидетельством на полезную модель № 13042.

На разработанной установке проведена отработка процессов нанесения цинковых и кадмиевых гальванических покрытий методом натирания из хлоридно-аммонийных и сернокислых электролитов с добавлением в электролит нанопорошка оксида алюминия. Получаемые этим методом цинковые и кадмиевые покрытия не уступают, а по отдельным показателям и превосходят аналогичные покрытия, получаемые в гальванической ванне.

Контроль толщины покрытия проводили толщиномером «Константа К5». Микротвёрдость покрытия измеряли с помощью микротвёрдомера ПМТ-3М по ГОСТ 9450 при нагрузке 10 г. Измерение стационарных потенциалов материала подложки (сталь 30ХГСА) и Zn-Ni покрытий проводили на потенциостатах П-5848, П-5827М. Контроль шероховатости проводили профилометром модели 283 по ГОСТ 2789. Прочность сцепления цинковых и кадмиевых покрытий, полученных методом локального нанесения, контролировалась методом нагрева по ГОСТ 9.302 (вздутий, отслаиваний, выкрашиваний и других дефектов не наблюдалось).

Шероховатость цинковых и кадмиевых покрытий, полученных методом электронатирания, уменьшается с ростом толщины покрытия, тогда как при нанесении этих покрытий в гальванической ванне шероховатость покрытия с ростом толщины увеличивается. При локальном нанесении цинка и кадмия кристаллы покрытия ориентированы в направлении движения специального ано-



**Рис. 2.** Схема установки нанесения гальванопокрытий методом натирания.  
**Fig. 2.** Flow-sheet of local plating device. 1. – controlling block for the adjustment and maintaining process parameters; 2. – rectifier; 3. – pump; 4. – container with plating solution; 5. – special anode; 6. – plated object; 7. – anti-spilling dish

да и в процессе формирования покрытия происходит его механическая полировка, что приводит к заметному увеличению блеска покрытий.

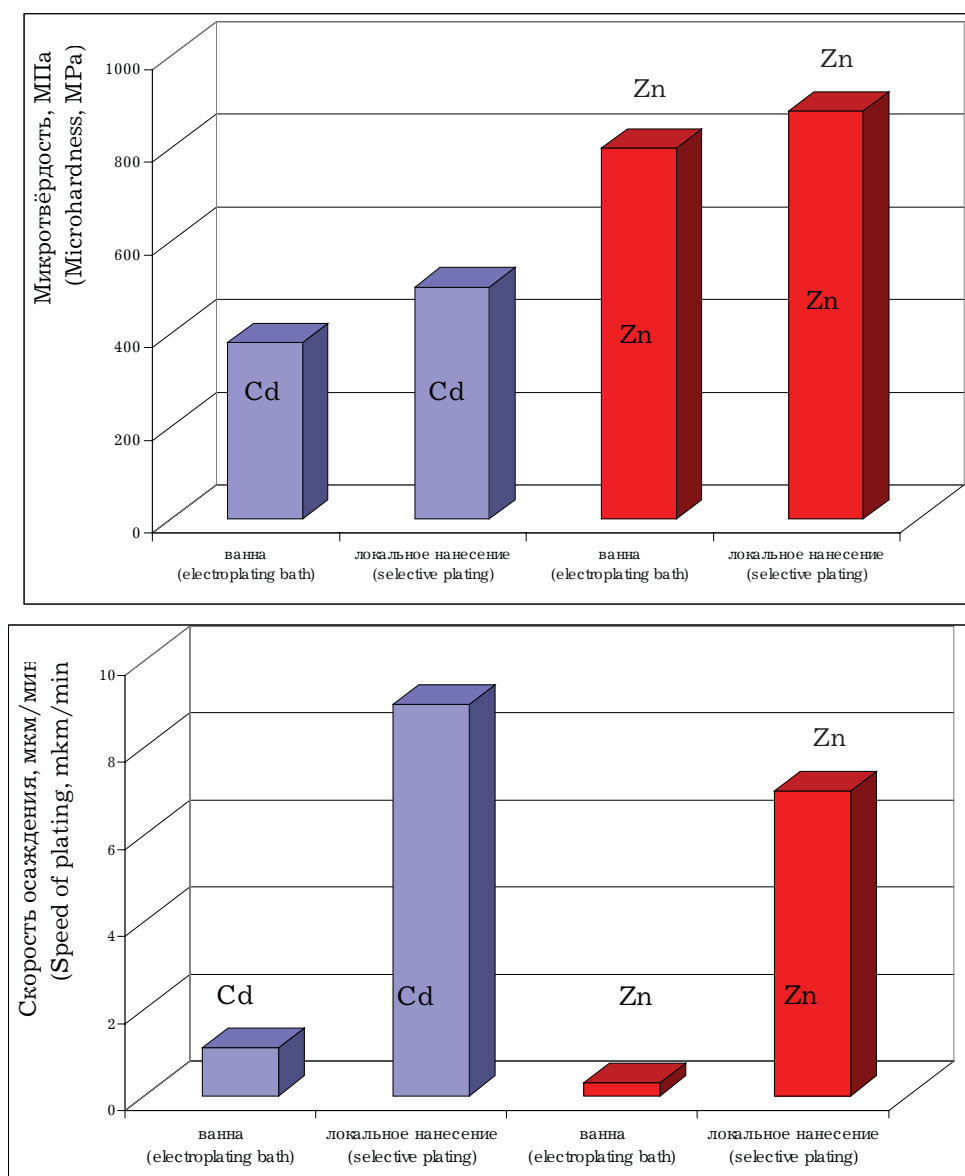
Микротвёрдость кадмиевого покрытия при локальном методе его получения выше ~ на 15-20 %, а цинкового ~ на 20 % выше, чем микротвёрдость аналогичных покрытий, полученных в гальванических ваннах (рис. 3). Увеличение микротвёрдости обусловлено применением нанопорошка оксида алюминия, благодаря которому формируется мелкокристаллическое покрытие.

Как видно из диаграмм на рисунке 3, скорость осаждения кадмиевого покрытия при локальном методе осаждения в 7-8 раз выше, а цин-

кового в 15-20 раз выше, чем скорость осаждения этих покрытий в гальванических ваннах.

Это объясняется малой величиной межэлектродного зазора при использовании более высоких концентраций основного вещества (Zn, Cd) при непрерывной прокачке электролита через зону осаждения, а также тем, что процесс осаждения покрытия ведётся при более высоких плотностях тока.

В настоящее время в ВИАМ проводятся работы по разработке технологии локального осаждения двухкомпонентных сплавов на основе цинка (Zn-Ni) с использованием засыпных анодов из гранул этих металлов. Схема установки натирания с использованием засыпного анода представлена на рисунке 4.



**Рис.3.** Сравнение свойств кадмиевых и цинковых покрытий, осаждённых в стационарной ванне и методом натирания.  
**Fig.3.** Comparison of the characteristics of Cd and Zn coatings obtained by conventional and new methods

Теория совместного осаждения двух и нескольких металлов является предметом особого интереса в связи с тем, что в технике имеется тенденция к вытеснению чистых металлов сплавами, имеющих лучшие свойства [3]. Электроосаждение сплавов является в техническом отношении более сложным процессом по сравнению с осаждением индивидуальных металлов, так как требует более жёсткого контроля состава электролита и условий осаждения, управления этими параметрами, а также создаёт дополнительные проблемы, связанные с работой анодов.

Легирование цинковых покрытий никелем способствует повышению их коррозионной стойкости с одновременным сохранением отрицательного потенциала по отношению к потенциалу защищаемого металла, например, стали [4]. Покрытия, содержащие не более 12 % никеля, в атмосфере с постоянной влажностью при (15-25) °С не тускнеют в течение более продолжительного времени, чем цинковые и являются анодными по отношению к углеродистой стали [5].

Электроосаждение сплава Zn-Ni на образцы из стали 30ХГСА проводили на установке для локального нанесения покрытий (рис. 4) с использованием засыпного анода, схема которого представлена на рисунке 5. В качестве рабочего раствора использовали хлоридно-аммонийный электролит цинкования.

Двухкомпонентный засыпной анод изготавливали путём смешивания по весу расчетного количества гранул (~ Ø = 3мм) цинка и никеля. Смесь металлов изолировали пористым материалом – синтепоном и хлориновой тканью, в качестве токовода использована пластина из коррозионностойкой стали (рис. 5).

Установлено, что определяющую роль при электроосаждении сплавов методом натирания играет количественное соотношение металлов в засыпном аноде, способ засыпания металлов, размеры и формы засыпных гранул, подбор токовых режимов в условиях малых межэлектродных зазоров, а также состав электролита по основным компонентам.

Методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на установке БРА-17А определена зависимость содержания Ni в покрытии Zn-Ni от весового соотношения гранул никеля и цинка в засыпном аноде. Спектры рентгенофлуоресценции сплавов Zn-Ni представлены на рисунке 6 (кривая 1, 2). Содержание никеля в сплавах определено по соотношению пиков цинка и никеля на спектрограммах путём интегрирования спектральных кривых. Установлено, что с увеличением содержания никеля в аноде с 15 % до 25 % содержание никеля в покрытии увеличивается с 6 % до 8 %, а микротвёрдость увеличивается от 1030 МПа до 1160 МПа.

На основании математической обработки двухфакторных экспериментов получены уравнения регрессии для Y1 (толщина покрытия, мкм), Y2 (микротвёрдость покрытия, МПа), Y3 (стационарный потенциал покрытия, мВ) при независимых переменных X1 – концентрация хлористого никеля, X2 – концентрация хлористого цинка.

$$Y1 = 48 - 0,7X1 + 4,3 X2 + 1,7X1X2 \quad (1)$$

$$Y2 = 126 + 12,3X1 - 17,8X2 - 8,5X1X2 \quad (2)$$

$$Y3 = - 942 + 21,7X1 - 16,7X2 - 5X1X2 \quad (3)$$

Анализ уравнений регрессий показал, что увеличение концентрации хлорида никеля в электролите (фактор X1) приводит к увеличению микротвердости покрытия, облагораживанию стационарного потенциала сплава и уменьшению скорости осаждения покрытия. Увеличение со-

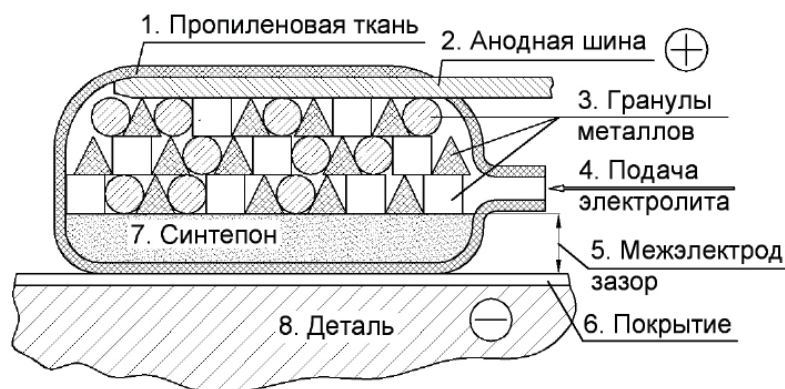


Рис.4. Схема процесса электронатирания с использованием многокомпонентных засыпных анодов.

Fig.4. Flow-sheet for local plating process using multi-component bulk anodes. 1. – polypropylene cloth; 2. – anode busbar; 3. – metal grains; 4. – solution inlet; 5. - interelectrode gap; 6. – coating; 7. – sintepon; 8 – object to be plated



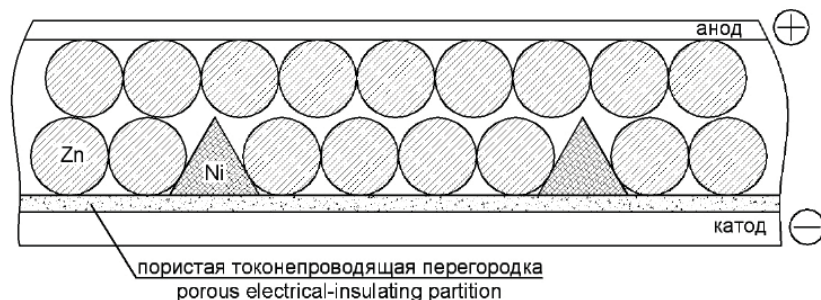


Рис.5. Схема засыпного Zn-Ni анода.  
Fig.5. Design of Zn-Ni bulk anode

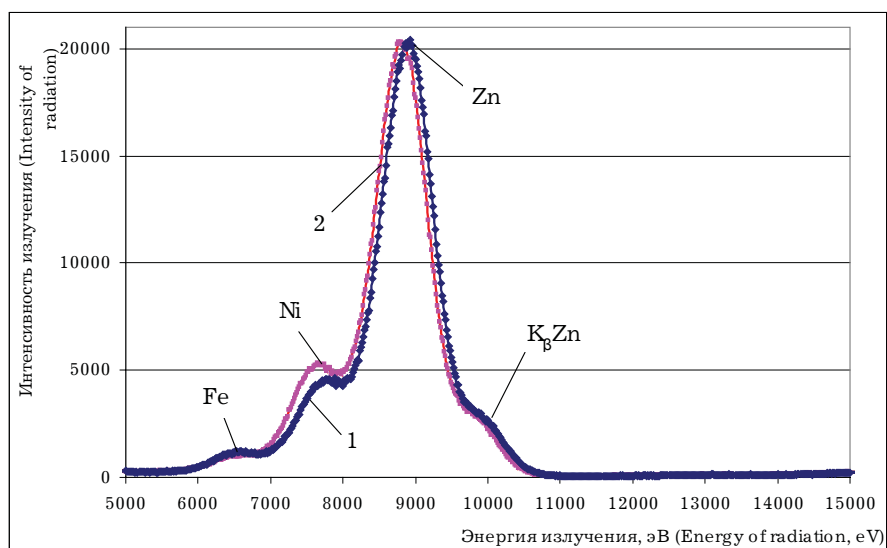


Рис.6. Спектры рентгенофлуоресценции сплава Zn-Ni.  
1 – спектр рентгенофлуоресценции покрытия с содержанием никеля 6 %,  
2 – спектр рентгенофлуоресценции покрытия с содержанием никеля 8 %.  
Fig.6. Zn-Ni-fluorescent X-ray spectra: 1. – for 6% Ni, Zn-Ni coating; 2. – for 8% Ni, Zn-Ni coating

держания хлорида цинка (фактор X2) приводит к увеличению скорости осаждения покрытия, снижению его микротвёрдости и разблагораживанию стационарного потенциала сплава.

#### Выводы:

1. На основании проведённых исследований разработана ремонтная технология восстановления повреждённых цинковых и кадмиевых покрытий методом натирания, позволяющая проводить ремонт покрытия без демонтажа узлов и агрегатов.

2. Гальванические покрытия, восстановленные методом натирания, не уступают, а по отдельным показателям (скорость осаждения, шероховатость) превосходят аналогичные покрытия, получаемые в гальванической ванне.

3. Разработана технология локального осаждения двухкомпонентного сплава Zn-Ni методом натирания с использованием засыпного анода из гранул этих металлов. Установлено, что свойства получаемого сплава (микротвёрдость, толщина покрытия, стационарный потенциал) определя-

ются массовым соотношением гранул цинка и никеля в засыпном аноде.

#### Литература

- 1.Московиц М. Гальванотехника и обработка поверхности. -1993. -2, №3. -С.40.
- 2.Герасименко А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. М.: Машиностроение. 1987. -2, -701с.
- 3.Гамбург Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. 1997. -С.280.
- 4.Багоцкий В.С. Основы электрохимии. 1988. -С.328.
- 5.Шапник М.С. Соросовский образовательный журнал. -2001. -7, №6. -С.42.

Ульяновский научно-технологический центр филиал  
ФГУП «Всероссийского  
института авиационных материалов»,  
Ульяновск, Российская Федерация  
Scientific-technological Center, branch of all-russian  
Institute of aviation materials, Uljanovsk, Russia

## Исследование свойств хрома, получаемого способом гальванохонингования

Ким В.Е., Макеенко Е.Я., Васильевский В.В.

Исследовали свойства хромового покрытия, получаемого методом гальванохонингования. Показано, что покрытия могут иметь как свойства, присущие «штатному» хрому, так и комплекс оригинальных физико-химических характеристик, отличных от свойств хромовых покрытий.

### Study of Chromium Coatings Properties Deposited by Galvanohoning Method

Kim V.E., Makeenko E.Ya., Vasilievski V.V.

Physico-mechanical characteristics of chromium coatings deposited by galvanohoning method have been studied. Two types of microstructure were observed; normal and stripped-type (Figs 2-4), the latter being probably related with the formation of multi-layer type of the deposit with the participation of compounds – products of uncomplete reduction of chromic acid. Apart from textured conventional chromium deposits which have tensile stress coatings obtained by galvanohoning have no texture and are characterized by compressive stress (Fig. 5

to 7). These deposits have hardness 600-1100 kg/mm<sup>2</sup> which does not depend on hone pressure (Fig.9) and is decreasing at higher current densities (Fig.8). Volume of hydrogen absorbed is reducing at higher current densities (Fig.10) and at higher hone pressure (curve 2 in Fig.11). Total amount of hydrogen absorbed is lower that in the case of conventional coatings. The new method of chromium plating has been proposed for the production of thick high-quality non-cracking bright coatings.

#### Введение

Как было показано [1], используя процесс гальванохонингования (ГХ), можно получать качественное, зеркальное хромовое покрытие, в т.ч. значительной толщины в широком диапазоне параметров электролиза. В настоящей статье приводятся результаты исследования свойств таких хромовых покрытий.

#### Методики экспериментов

Для исследований свойств хрома, получаемого методом ГХ использовались цилиндрические стальные втулки, внутренняя поверхность которых служила для нанесения покрытия. Осаждение покрытия проводилось из электролита на основе хромового ангидрида при концентрации  $\text{CrO}_3$  250 г/л и следующих соотношениях  $\text{CrO}_3:\text{SO}_4^{2-}$ : 52:1; 73:1; 110:1 и 226:1. При отсутствии специальных указаний на состав электролита, для исследований использовалось хромовое покрытие, получаемое при соотношении концентрации хромового ангидрида и серной кислоты 73:1. С учетом предварительных экспериментов, обеспечивших получение толстых (до 0,5 мм), ка-

чественных осадков хрома внутри втулки, пригодных для исследований, выбраны следующие температурные режимы осаждения: 61 °С, 67 °С и 71 °С.

Скорость осаждения и выход по току хрома определялись весовым методом и металлографически (по толщине осадка). Необходимо однако отметить, что в процессе гальванохонингования покрытие может подвергаться абразивному износу, величина которого зависит от материала хона и условий электролиза. Это может повлиять на результаты определения выходов по току. В настоящей работе параметры интенсификации определялись без учета износа покрытия.

Субмикроструктура хрома изучались на лавковых репликах под электронным микроскопом; перед снятием реплик покрытие подвергалось глубокому травлению в 10% NaOH при анодной плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup>.

Микроструктура и сетка трещин изучались после травления на микроскопе NEOFOT – 21. Определение примесей Si, Al, Fe в покрытии проводилось на микроанализаторе «Камебакс» по поперечному сечению шлифа. Для выявления

фазового состава покрытие растворялось электрохимически, образующийся осадок отфильтровывался, сушился и анализировался рентгенографическим способом.

Тип кристаллической решетки, величина микроискажений, наличие текстуры и внутренние напряжения исследовались с помощью рентгеновского дифрактомера с записью распределения интенсивности на самописце. Для повышения точности определения остаточных внутренних напряжений хрома, расположенного на криволинейной поверхности, на покрытие наносили слой нейтрального покрытия, не имеющего внутренних напряжений, например порошок диборида титана. При этом погрешность, связанную с измерением угла падения луча  $\theta$  для криволинейной поверхности можно было не учитывать, так как отчет угла велся уже относительно покрытия диборида титана. Содержание водорода в покрытии и в металле основы определялось методом вакуумной экстракцией на спектрально-изотопной установке СИУ-2.

### Экспериментальная часть

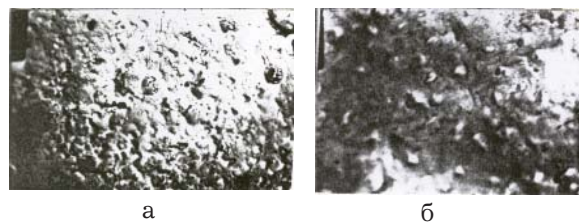
Осадок хрома, получаемый методом ГХ, имеет кубическую объемно-центрированную структуру с параметрами решетки  $a = 2,876 \text{ \AA}$  и величину микроискажений ( $S_{112}$ ) порядка  $(8,6-10,0) \cdot 10^{-3}$  радиан, что соответствует обычному хрому (Таблица).

**Таблица**

№ пп	Давление хона г/см <sup>2</sup>	Микроискажения решетки	
		$S_{112}^n \cdot 10^{-3}$	$S_{112}^o \cdot 10^{-3}$
1	125	8,6	7,3
2	220	10,0	6,9
3	440	10,4	7,3
4	900	9,5	7,0
5	1550	9,2	7,2
6	2400	9,0	7,4

Однако имеют место и определенные отличия. Известно, что электролитический хром состоит из зерен, величина которых зависит от условий осаждения и колеблется в пределах  $10-10^5 \text{ \AA}$ ; между зернами расположена окись хрома [2]. Хром, получаемый методом ГХ, имеет тонкую кристаллическую структуру, трудно различимую при увеличении до 22000 (рис.1). Очевидно, что зерна хромового осадка, получаемого при абразивном воздействии на катод, имеют размер менее  $400 \text{ \AA}$ .

Хром, осаждаемый методом ГХ, может иметь два типа микроструктуры - обычную, соответствующую «штатному» хрому (рис.2а), и полосчатую (рис.2б). На вид микроструктуры основное

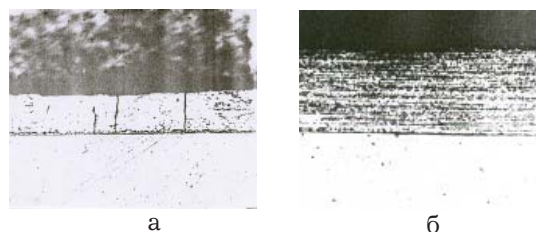


**Рис. 1.** Электронномикроскопические фотографии хромового покрытия.

$i_k$  550 А/дм<sup>2</sup>,  $t$ -ра электролита 71°С, давление хона 1100 г/см<sup>2</sup>, скорость вращения хона 770 об/мин. а -  $\times 10000$ ; б -  $\times 22000$ .

**Fig.1.** Electron micrographs of chromium coatings. c.d. 550 А/dm<sup>2</sup>,  $t$  71°С, hone pressure 1100 g/cm<sup>2</sup>, its rotation speed 770 rev/min. a. -  $\times 10000$ ; b. -  $\times 22000$ .

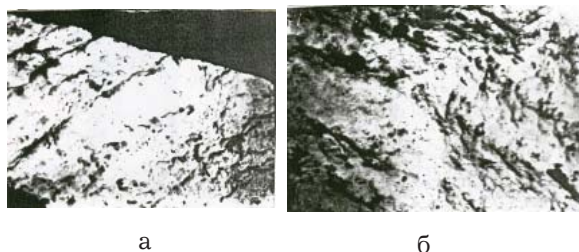
влияние оказывают материал хона, плотность тока, давление хона и частота воздействия хона на поверхность. С увеличением давления и скорости перемещения хона полосчатость проявляется сильнее, а расстояние между полосами уменьшается. Чем интенсивнее режимы ГХ тем более характерна полосчатая микроструктура хрома. На микрофотографиях (рис.3) видно, что полосчатость хрома представляет собой отдельные точки, образующие в итоге строчечную структуру.



**Рис.2.** Микроструктура хрома, увеличение 400,

температура электролита 71 °С. Давление хона 1100 г/см<sup>2</sup>. а. -  $i_k$  100 А/дм<sup>2</sup>, скорость вращения хона 60 об/мин. б. -  $i_k$  550А/дм<sup>2</sup>, скорость вращения хона 440 об/мин.

**Fig.2.** Chromium microstructure  $\times 400$ ;  $t$  71°С; hone pressure 1100 g/cm<sup>2</sup>; (а) c.d. 100 А/dm<sup>2</sup>;  $n$  60 rev/min; (б) c.d. 550 А/dm<sup>2</sup>;  $n$  440 rev/min.



**Рис. 3.** Электронномикроскопические фотографии хромового покрытия после травления.

$i_k$  550 А/дм<sup>2</sup>,  $t$ -ра электролита 71°С, давление хона 1100 г/см<sup>2</sup>, скорость вращения хона 770 об/мин.

а. - увеличение 10000; б.- увеличение 22000.

**Fig.3.** Electron micrographs of chromium coatings after etching; c.d. 550 А/dm<sup>2</sup>;  $t$  71°С; hone pressure 1100 g/cm<sup>2</sup>;  $n$  770 rev/min; (а)  $\times 10000$ ; (б)  $\times 22000$

Известно, что послойное осаждение связывают с распадом гидрида хрома в процессе осаждения покрытия на водород и  $\alpha$ -хром [3]. Можно предположить, что принудительное удаление водорода с поверхности растущего хромового осадка при гальванохонинговании препятствует образованию гидридов хрома.

При электрохимическом растворении хрома, получаемого методом ГХ, в 10% щелочи образуется нерастворимый осадок желто-зеленого и черного цветов (при растворении обычного хрома образуется только желто-зеленый осадок). Рентгенографический анализ осадка показал наличие в нём окиси хрома  $Cr_2O_3$ . Однако необходимо отметить, что при извлечении из раствора щелочи порошок черного цвета превращается в желто-зеленую массу. Это говорит о том, что в хrome могли присутствовать и другие окислы, быстро окисляющиеся на воздухе, например  $Cr_2O_4$  и  $CrO$ . В этой связи полосчатая структура хрома может быть связана с послойным формированием покрытия с участием соединений неполного восстановления хромовой кислоты.

Спектральное изображение, полученное в режиме вторичных электронов по наличию алюминия, кремния и железа показало, что скопление этих элементов встречается нерегулярно. В основном они обнаруживаются в микротрещинах покрытия и вызваны, очевидно, загрязнением посторонними примесями при изготовлении микрошлифа.

Хром, осаждаемый одновременно с механическим воздействием на поверхность, в отличие от обычного (рис.4а), может не иметь трещин на поверхности и по объему осадков. Соответственно, на поверхности покрытия, полученного методом ГХ, сетка трещин может отсутствовать (рис.4б). Такой хром может не иметь текстуры, т.е. имеет неупорядоченное расположение кристаллов (рис.5 а), а его остаточные напряжения могут носить характер не растяжения, а сжатия величиной от 10 до 200 кгс/мм<sup>2</sup>. С повышением плотности тока при ГХ остаточные напряжения сжатия в осадке снижаются от 100 кгс/мм<sup>2</sup> до меньших значений, причем начиная с 500-700 А/дм<sup>2</sup>, они принимают стабильное значение  $\approx$  50 кгс/мм<sup>2</sup> (рис. 6). С увеличением давления хона наблюдается обратная картина – напряжения сжатия в осадках при значениях давления свыше 910 г/см<sup>2</sup> резко увеличиваются (рис. 7).

Твердость осадков хрома, полученных ГХ, может колебаться в пределах 600-1100 кгс/мм<sup>2</sup>. С повышением плотности тока в диапазоне 400-800 А/дм<sup>2</sup> наблюдается уменьшение твердости примерно на 200 кгс/мм<sup>2</sup> (рис.8). Этот перегиб на кривой Нv –  $i_k$  соответствует значениям плотностей тока, при которых наблюдается повышение ско-

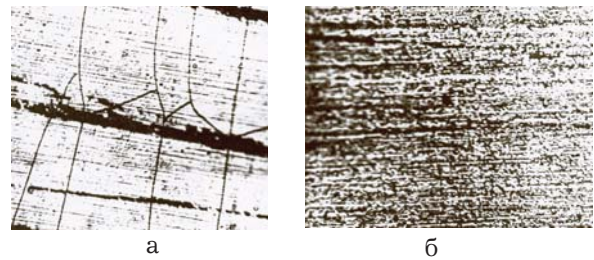


Рис. 4. Поверхность хромового покрытия после травления,  $\times 100$ , т-ра электролита 71°C, давление хона 1100 г/см<sup>2</sup>

а.  $i_k$  100 А/дм<sup>2</sup>, скорость вращения хона 60 об/мин,  
б.  $i_k$  550 А/дм<sup>2</sup>, скорость вращения хона 440 об/мин.  
Fig.4. Microphotos of chromium surface after etching;  $\times 100$ ;  
t 71°C; hone pressure 1100 g/cm<sup>2</sup>; (a) c.d. 100 A/dm<sup>2</sup>, n 60 rev/min; (b) c.d. 550 A/dm<sup>2</sup>; n 440 rev/min

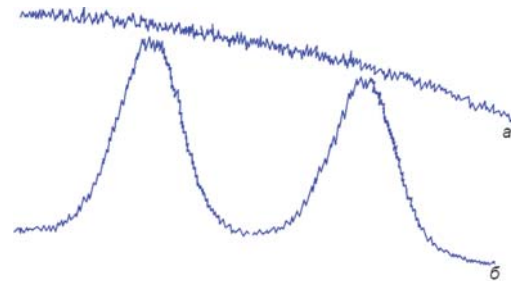


Рис. 5. Распределение интенсивности дифракционных линий с записью на ленте самописца, т-ра электролита 71°C, давление хона 1100 г/см<sup>2</sup>.

а.  $i_k$  550 А/дм<sup>2</sup>, скорость вращения хона 440 об/мин.  
б.  $i_k$  100 А/дм<sup>2</sup>, скорость вращения хона 60 об/мин.  
Fig.5. Distribution of diffraction lines intensity recorded on a band; t 71°C, hone pressure 1100 g/cm<sup>2</sup>; (a) c.d. 550 A/dm<sup>2</sup>, n 60 rev/min; (b) c.d. 100 A/dm<sup>2</sup>; n 60 rev/min

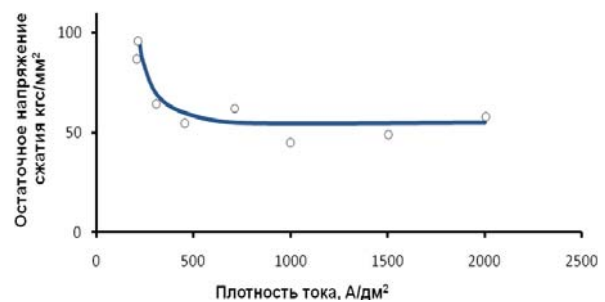
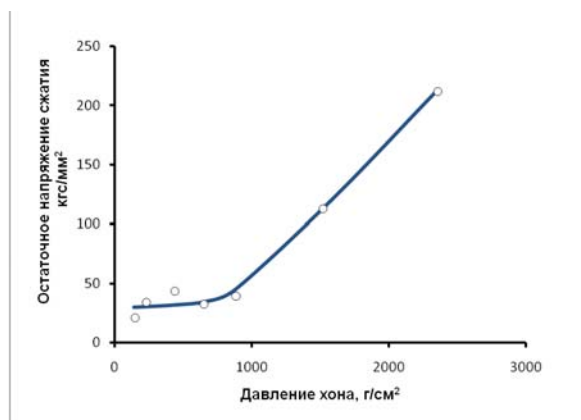


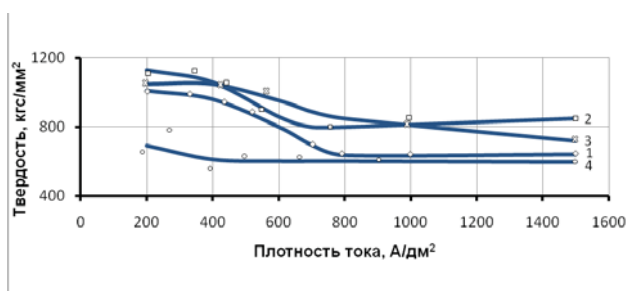
Рис. 6. Зависимость остаточных напряжений хромового покрытия от плотности тока. Т-ра электролита 67°C, давление хона 1100 г/см<sup>2</sup>, скорость вращения хона 440 об/мин.

Fig.6. Effect of current density on the residual stress in chromium coating; t 67°C; hone pressure 1100 g/cm<sup>2</sup>; n 440 rev/min

рости осаждения и выхода по току хрома [1]. Снижения твердости не наблюдается для хрома, полученного из электролита с низким содержанием серной кислоты.



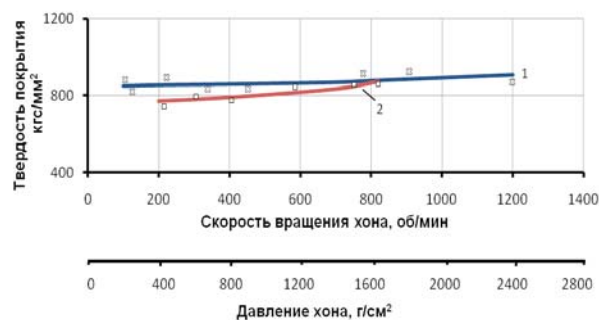
**Рис. 7.** Зависимость остаточных напряжений хромового покрытия от давления хона.  $i_k$  550 А/дм<sup>2</sup>, т-ра электролита 61°С, скорость вращения хона 440 об/мин.  
**Fig.7.** Effect of hone pressure on the residual stress; c.d. 550 А/дм<sup>2</sup>; t 61°С; n 440 rev/min



**Рис. 8.** Зависимость твердости хромового покрытия от отношения концентраций хромового ангидрида к серной кислоте: 1. - 52:1; 2. - 73:1; 3. - 110:1; 4. - 266:1. Скорость вращения хона 440 об/мин, давление хона 1100 г/см<sup>2</sup>, т-ра электролита 71°С.  
**Fig.8.** Effect of CrO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>ratio on the hardness of chromium coatings: 1. - 52:1; 2. - 73:1; 3. - 110:1; 4. - 266:1. n 440 rev/min; t 71°С; hone pressure 1100 g/cm<sup>2</sup>

Давление хона в исследуемом диапазоне значений не влияет на твердость покрытия, а увеличение частоты его воздействия способствует небольшому повышению твердости (рис.9). Последнее может быть связано как с измельчением кристаллической структуры, так и с явлением наклепа при абразивном воздействии на поверхность хрома.

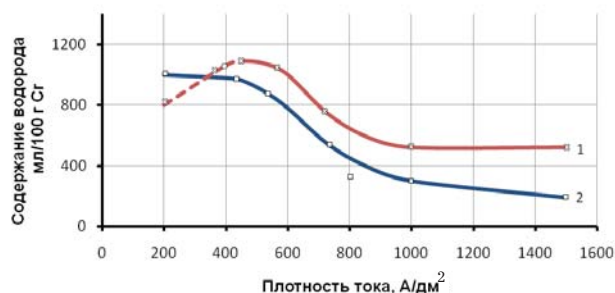
В хrome, получаемом методом ГХ, содержится водород в количестве 200-1200 мл на 100 г хрома. Содержание его в покрытии уменьшается с увеличением плотности тока. При 1000-1500 А/дм<sup>2</sup> количество водорода в осадке достигает 200-500 мл на 100 г хрома, что ниже чем в обыч-



**Рис. 9.** Зависимость твердости хрома от давления хона (1) и скорости вращения хона.  $i_k$  550 А/дм<sup>2</sup>, т-ра электролита 61°С.

**Fig.9.** Hardness of chromium coatings as functions of hone pressure (1) and rotation speed (2); c.d. 550 А/дм<sup>2</sup>, t 61°С

ном хrome (рис. 10). Это может быть объяснено, во-первых, относительным уменьшением количества выделяющегося водорода при повышенных плотностях тока, а, во-вторых, уменьшением количества трещин в осадках, в которых мог скапливаться водород или содержащие его продукты.



**Рис. 10.** Зависимость содержания водорода в хrome от плотности тока.

т-ра электролита 71°С, скорость вращения хона 440 об/мин, давление хона 1100 г/см<sup>2</sup>. Отношение концентраций хромового ангидрида к серной кислоте: 1. - 73:1, 2. - 52:1.

**Fig.10.** Hydrogen content in chrome as function of CrO<sub>3</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>ratio, n 440 rev/min; t 71°С; hone pressure 1100 g/cm<sup>2</sup>. 1. - 73:1, 2. - 52:1

Объем водорода в осадке с увеличением скорости вращения хона от 200 до 400 об/мин уменьшается до 760 мл/100г хрома, а затем увеличивается (рис.11. кр.1). С повышением давления хонов на катодную поверхность количество водорода в покрытии снижается до 620 мл/100г хрома (рис.11.кр.2). По литературным данным [4] содержание водорода в хrome в зависимости от условий электролиза колеблется в очень широких пределах 120-5280 мл/100г хрома. Из приведен-

ных в настоящей работе данных видно, что хром, получаемый методом ГХ при интенсифицированных режимах электролиза, содержит пониженное количество водорода.

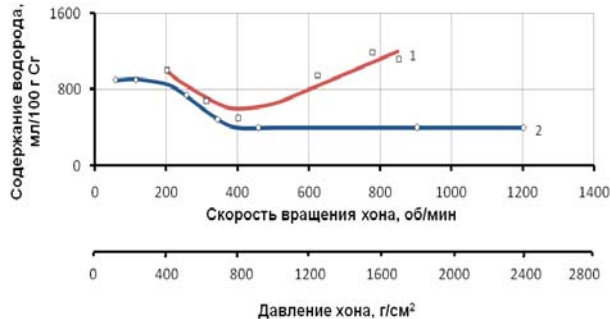


Рис. 11. Зависимость содержания водорода в хrome в от скорости вращения хонов (1) и давления хонов (2);  $i_k$  550 А/дм<sup>2</sup>,  $t$ -ра электролита 61°C

Fig.11. Hydrogen content in chrome as function of hone speed rotation (1) and hone pressure (2),  $n$  440 rev/min;  $t$  61°C;  $i$  550 A/dm<sup>2</sup>

На основании проведенных исследований и полученных в данной работе результатов можно сделать вывод, что процесс хромирования мето-

дом гальванохонингования позволяет получать покрытия с широким спектром физико-механических характеристик. При этом возможность скоростного осаждения толстых качественных осадков с зеркальной поверхностью и отсутствием трещин говорит о перспективности использования этого способа хромирования.

#### Литература

1. Ким В.Е., Макеенко Е.Я., Васильевский В.В. Гальванотехника и обработка поверхности – 2008г. – 16, № 2, – С.24
2. А.Салли, Э. Брендз Хром. –М «Металлургия». 1971г.- 225 с.
3. Лайнер В.И. Защитные покрытия металлов. –М: «Металлургия». 1974. – 410с.
4. Ваграмян А.Т., Петрова Ю.С. Физико-механические свойства электролитических осадков. – М: АН СССР. 1960.- 164 с.

ООО «ГальваноХром», Санкт-Петербург,  
Россия  
Galvanochrom Ltd., S.-Petersburg, Russia

**ГРАНИТ-М**  
СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ  
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

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

## **Очистка гальваносточков от ионов тяжелых металлов с использованием химического осадителя, флокулянтов и коагулянтов различной природы**

**Королев Г.Б., Мунгунов Б.Б.**

Описан метод доочистки сточных вод гальванических производств с использованием высокомолекулярных соединений. Показано, что при предложенных оптимальных условиях проведения доочистки наблюдается ее высокая эффективность.

## **Purification of Waste Water in Plating Industry Using Precipitation Processes, Flockulants and Coagulants of Various Chemical Nature**

**Korolev G.B., Mungunov B.B.**

Chemical reagents which cause precipitation as well as coagulants and flocculants have been studied in order to determine a degree of purification of waste water in plating shops. Waste water from "OAO NPP Radar mms" which had been treated by reagent technology was used as an object of tests. Effectiveness of purification was determined on the basis of residual concentrations of iron, nickel and copper. The effects of the nature and concentration of reagents used for the precipitation is shown in Table 1 and the effect of pH is demonstrated in Fig.1 (pu-

rification of waste water) and model solutions (Table 2, Fig.2). Results obtained show that use of chemical precipitating agent MS FZ, coagulants and flockulants allows to purify waste water in the plating shop of "OAO NPP Radar mms" down to PDK (limiting allowed concentrations). Optimum conditions for the purification process have been determined: chemical precipitating reagent MS FZ, coagulant FL 2650, flockulant AN 934 with concentrations 200 mg/l, 8 mg/l and 2 mg/l, respectively; pH is between 7,0 and 9,0.

### **Введение**

В настоящее время для очистки сточных вод гальванического производства широко применяется реагентный метод [1]. Сущность реагентной очистки заключается в переводе ионов тяжелых металлов, содержащихся в стоках, в нерастворимые гидроксидные формы при добавлении различных реагентов с последующим их выделением в виде твердой фазы. Этот метод позволяет извлекать из растворов примеси самой разнообразной природы. Широкая область применения, низкие капитальные и эксплуатационные затраты обусловили наибольшее распространение модификаций реагентного метода в практике гальванического производства по сравнению с другими методами, т.к. они позволяют химически превращать токсичные загрязнения сточных вод в безопасные или легко удаляемые соединения [2].

Основными недостатками данного метода являются сравнительно низкий эффект очистки по ионам тяжелых металлов, большой расход реагентов и, как следствие, значительное увеличение общего содержания в очищенных стоках. Последнее затрудняет возврат реагентов на повторное использование без дополнительной обработки, безвозвратные потери неизвлекаемых из сточных вод ценных компонентов. Для осуществления этого метода требуется большое реагентное хозяйство и значительные площади, а также большой расход реактивов [1]

В частности, этим методом проводится очистка сточных вод гальванического производства на ОАО «НПП «Радар ммс». Однако его осуществление не позволяет обеспечить очистку сточных вод до норм ПДК и после очистки наблюдается превышение по ионам никеля и меди.

Компанией SNF FLOERGER предложено переводить ионы тяжелых металлов в твердую фазу в виде комплексных соединений. Для этой цели ими предложены: химический осадитель, флокулянты и коагулянты различной природы.

Химический осадитель - MS FZ представляет собой высокомолекулярный полимер, образующий с растворенными в воде ионами тяжелых металлов труднорастворимые соединения комплексного типа. Коагулянты и флокулянты SNF FLOERGER – это синтетические органические полимеры, обеспечивающие процесс укрупнения мелкодисперсных твердых частиц в водных растворах. Молекулярная масса коагулянтов находится в пределах 10000 - 1000000. В настоящей работе использовались катионные коагулянты FL 2650, FL 2350, FL 3150, DB 45, DB 45 SH, DB 45 VHM. Коагулянты серии FL представляют собой четвертичные полиамины. Использовались следующие флокулянты: анионные AN 905, AN 923, AN 934, AN 934 SH, AN 956, которые отрицательно заряжены с плотностью заряда от 1 до 50% и с молекулярной массой от 5 до 22 миллионов и катионные FO 4115, FO 4240, FO 4440, FO 4700, FO 4800, FO 4490 SH. Последние имеют положительный заряд с плотностью в диапазоне от 0 до 15% и с молекулярной массой от 3 до 15 миллионов. [3]

Целью настоящей работы явилось определение степени очистки сточных вод гальванического производства, предварительно прошедших очистку реагентным методом, с использованием перечисленных выше реагентов, которые были предоставлены ООО «СНФ Балтреагент».

#### **Методическая часть**

В лабораторных испытаниях использовалась сточная вода, прошедшая реагентную очистку на очистных сооружениях ОАО «НПП «Радар ммс», т.е. сточная вода, обработанная гидроокисью натрия и осветленная в отстойнике вертикального типа. Растворы определенных концентраций химического осадителя, коагулянтов и флокулянтов готовили на воде, очищенной методом обратного осмоса, и соответствующей дистиллированной воде по ГОСТ 6709-72. Очистка растворов объемом 0,5 л осуществлялась добавлением химического осадителя, коагулянта и флокулянта разной природы и концентрации. Процесс проводили при перемешивании и комнатной температуре. Концентрацию ионов меди, никеля и железа определяли фотоколориметрическим методом, изложенным в [4], медь – с диэтилдитиокарбаматом, никель – с диметилглиоксимом, железо (сумма железа II и железа III) – с сульфосалициловой кислотой. Погрешность метода составляет 2 %.

Концентрация ионов металлов-примесей (никеля, железа и меди) составляла (г·л<sup>-1</sup>): 0,1 – 4,0, а согласно [5] их ПДК равно 0,08; 1,1; 0,04 мг·л<sup>-1</sup>, соответственно. В первой серии опытов поддерживали рН 8.3-8.6.

#### **Экспериментальная часть**

Результаты исследования эффективности очистки сточной воды от ионов никеля, железа и меди в присутствии осадителя, коагулянтов и флокулянтов различной природы и концентрации приведены в Таблице 1.

Из данных табл.1 видно, что во всех рассмотренных вариантах, за исключением восьмого опыта (и то только по никелю и железу), доочистка идет весьма эффективно и составляет 90 – 99 %.

Следует отметить, что повышение концентрации коагулянта (опыты 1 – 3) при прочих равных условиях увеличивает эффективность очистки сточной воды. Наиболее высокая эффективность получена при использовании флокулянта AN934 (опыты 7; 8; 4), а также коагулянта FL2650 (опыты 4 – 6).

Известно, что на осаждение меди, никеля и железа оказывает влияние величина рН, поэтому в следующей серии опытов изучили влияние рН на эффективность очистки. С этой целью сточная вода, прошедшая реагентную очистку на очистных сооружениях ОАО «НПП «Радар ммс», подкислялась серной кислотой и подщелачивалась раствором гидроокиси натрия. Согласно предыдущим опытам были выбраны следующие условия очистки: химический осадитель MS FZ, коагулянт FL2650, флокулянт AN934 с концентрацией 200, 8 и 2 г·л<sup>-1</sup>, соответственно. В этих опытах объем раствора составлял 0,2 л. Содержание меди, никеля, железа в исходной воде составляло 0,45; 0,45; 0,95 мг·л<sup>-1</sup>, соответственно, а рН изменяли в интервале 3.0-10.0. Результаты опытов приведены на Рис.1. Из представленных данных видно, что наиболее глубокая очистка происходит при рН 8,0 ± 0,2.

Кроме того, влияние рН раствора изучали на трех модельных растворах, составы которых приведены в табл.2.

Условия очистки, используемые реагенты и их концентрация аналогичны примененным в предыдущем опыте. Результаты приведены на рис.2 (а, б, в), из которых видно, что в модельных растворах также, как и в производственном (рис.1), все кривые имеют максимум в определенной области рН (6.0-9.0). Можно считать, что для всех рассмотренных вариантов область, где наблюдается наиболее высокая эффективность очистки лежит в интервале рН 6.0-9.0. Этот факт, вероятно, обусловлен в первую очередь свойствами осадителя.

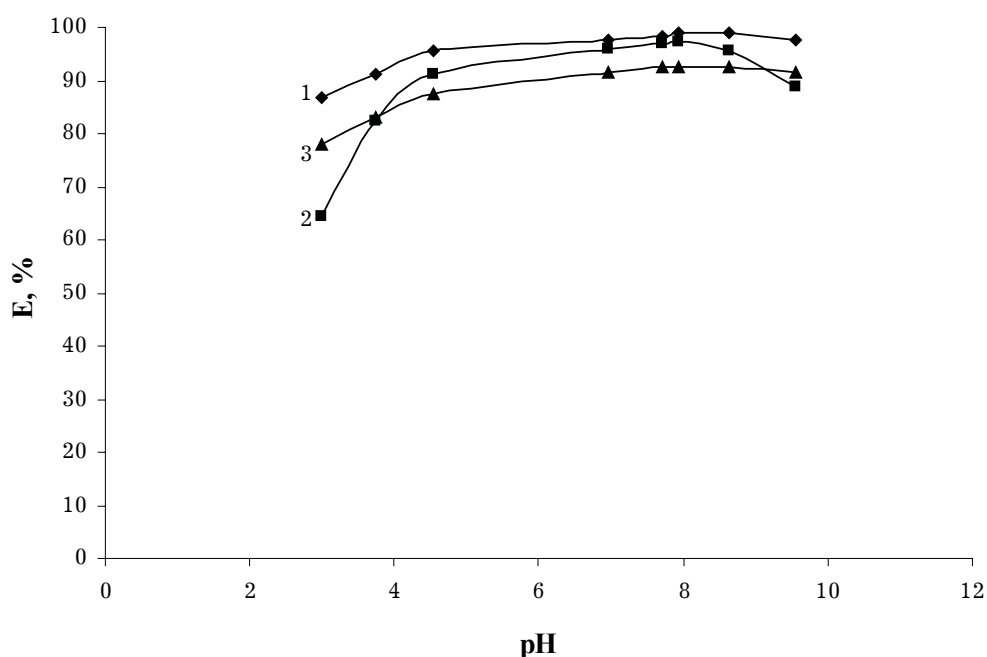


**Таблица 1.** Эффективность очистки сточных вод в присутствии различных осадителя, коагулянтов и флокулянтов.  
**Table 1.** The effect of the nature and concentration of precipitating reagent, coagulant and floculant on the effectiveness of the purification

Номер опыта Experiment number	Природа добавки Nature of the additive	Марка добавки Trade name	Количество добавки, г·л <sup>-1</sup> воды Concentration, g/l	Конечная концентрация компонентов мг л <sup>-1</sup> Residual concentration of the components, mg/l			Эффективность доочистки, % Effectiveness of the purification, %		
				Cu	Ni	Fe	Cu	Ni	Fe
1	METALSORB	<b>MS FZ</b>	40	0,01	0,02	0,08	98,9	96,9	96,7
	Коагулянт*	<b>DB 45 VHM</b>	6						
	Флокулянт**	<b>FO 4490</b>	2						
2	METALSORB	<b>MS FZ</b>	40	0,02	0,04	0,2	97,1	98,3	95,0
	Коагулянт	<b>DB 45 VHM</b>	3,6						
	Флокулянт	<b>FO 4490</b>	2						
3	METALSORB	<b>MS FZ</b>	40	0,06	0,1	0,24	91,4	93,1	91,4
	Коагулянт	<b>DB 45 VHM</b>	2,4						
	Флокулянт	<b>FO 4490</b>	2						
4	METALSORB	<b>MS FZ</b>	200	0,1	0,005	0,3	93,1	99,7	85,7
	Коагулянт	<b>DB 45 VHM</b>	36						
	Флокулянт	<b>AN 934</b>	2						
5	METALSORB	<b>MS FZ</b>	200	0,02	0,08	0,3	98,8	92,7	90,5
	Коагулянт	<b>FL 2350</b>	12						
	Флокулянт	<b>AN 934</b>	1						
6	METALSORB	<b>MS FZ</b>	100	0,02	0,02	0,04	94,4	95,5	94,6
	Коагулянт	<b>FL 2350</b>	8						
	Флокулянт	<b>AN 934</b>	2						
7	METALSORB	<b>MS FZ</b>	40	0,1	0,08	0,2	85,7	94,4	92,9
	Коагулянт	<b>DB 45 VHM</b>	2,4						
	Флокулянт	<b>FO 4800</b>	2						
8	METALSORB	<b>MS FZ</b>	40	0,02	0,08	0,16	93,8	20,0	20,0
	Коагулянт	<b>DB 45 VHM</b>	6						
	Флокулянт	<b>FO 4490</b>	2						

\* Коагулянт - coagulant;

\*\* Флокулянт - floculant.



**Рис. 1.** Зависимость эффективности очистки (E, %) исходного раствора от его pH. Природа примесей  
1. – Cu; 2. – Fe; 3. – Ni.

**Fig.1.** Dependence of the effectiveness of the purification (E,%) of initial solution on its pH. Nature of impurities:  
1. – Cu; 2. – Fe; 3. – Ni

**Таблица 2.** Составы модельных растворов.  
**Table 2.** Compositions of model solutions

Модельный раствор Model solution	Концентрация , м · л <sup>-1</sup> Concentration, mg/l		
	Cu	Ni	Fe
а	0,43	1,68	0,90
б	1,10	3,61	4,23
в	0,96	6,4	3,68

На основании экспериментальных результатов следует, что применение химического осадителя MS FZ, коагулянта и флокулянта позволяет очистить сточные воды гальванического производства ОАО «НПП «Радар ммс» до норм ПДК.

Выбраны и рекомендованы оптимальные условия проведения осаждения ионов тяжелых металлов: химический осадитель MS FZ, коагулянт FL2650, флокулянт AN934 с концентрацией, г·л<sup>-1</sup> -200, 8 и 2, соответственно, и интервал pH-7.0-9.0.

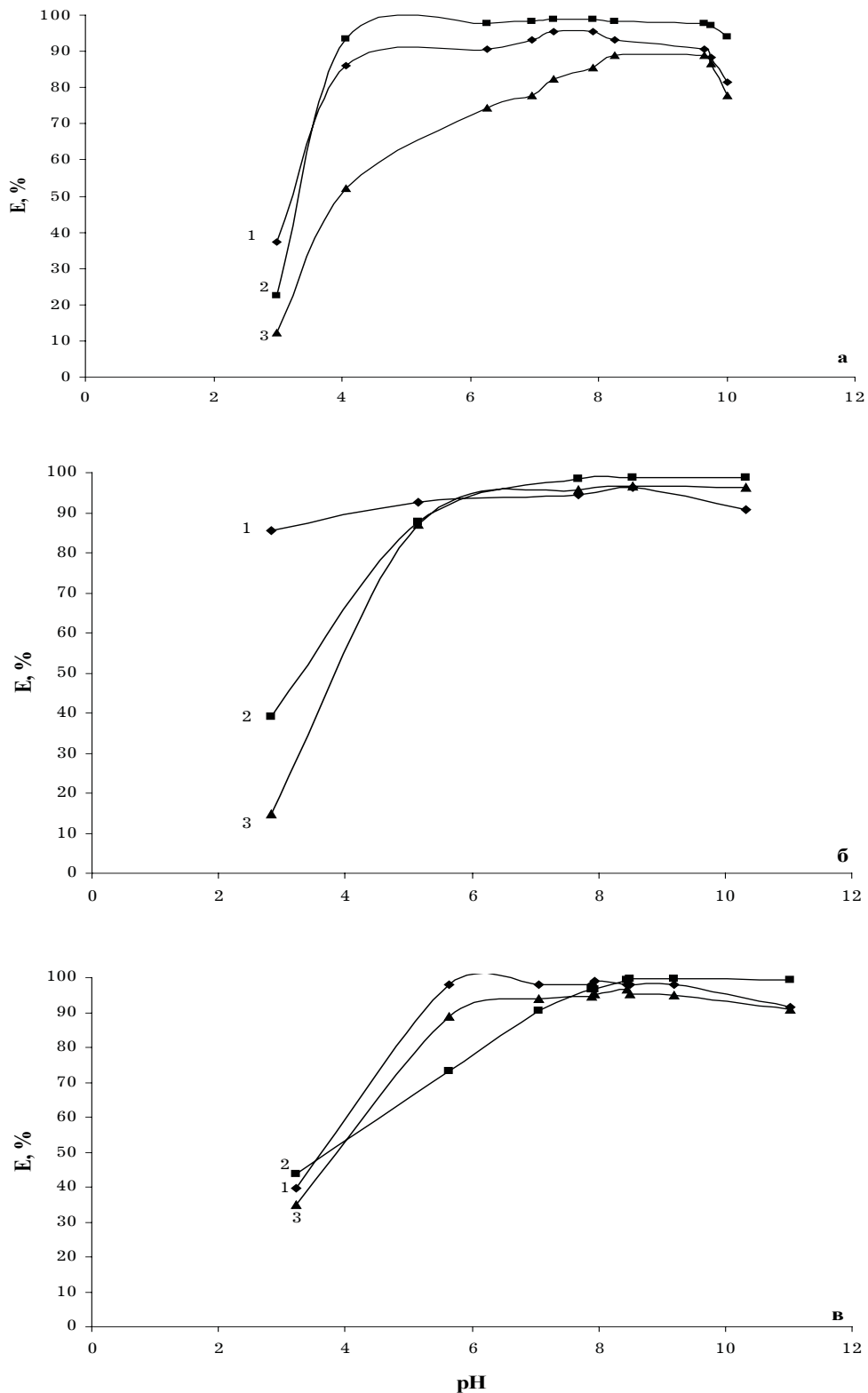


Рис.2. Зависимость эффективности очистки модельного раствора от его pH (см.табл.2): а – 1; б – 2; в – 3.

Природа примесей 1. – Cu; 2. – Fe; 3. – Ni.

Fig.2. The Dependence of the effectiveness of the purification (E,%) of model solution on its pH (see Tabl.2). Nature of impurities: 1. – Cu; 2. – Fe; 3. – Ni

**Литература**

1.Игнатъев В.И., Ионычев Н.С., Мелашенко Н.Ф., Плетнев С.С., Рябой А.Я., Шлугер М.А. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах/Под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985 – Т. 2. – С. 218 – 219.  
2.Найденко В.В., Губанов Л.Н. Очистка и утилизация промстоков гальванических производств. – Н.Новгород, 1999 г. – 367 с.  
3.www.snf.su., www.snf.fr. Официальные сайты компании SNF FLOERGER во Франции и России.

4.Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984 г. – 448 с.  
5.Распоряжение КЭИИО от 26.08.05 № 60.

*Авторы выражают огромную благодарность за помощь в подготовке статьи доценту кафедры ТЭП ЛТИ СПбГТИ (ТУ), к.т.н. Шошиной И.А.*

ОАО «НПП «Радар ммс»,  
г. Санкт-Петербург, Россия  
"NPP Radar mms", Sankt-Petersburg, Russia.

**ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ и  
УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ СТОКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ-  
проектирование, изготовление и монтаж "под ключ"**

В течение последних 30 лет фирма ASMEGA S.p.A, один из ведущих европейских производителей гальванического оборудования поставляет следующие виды продукции:

**Гальванические линии:**

- ручные и полуавтоматические линии,
- автоматические барабанные линии,
- автоматические линии подвешного типа,
- установки карусельного типа (простые, сдвоенные или строенные линии),
- автоматические линии для обработки печатных плат,
- автоматические линии для металлизации и гальванической обработки пластмасс,
- специальные линии для аэрокосмической промышленности,
- линии для твердого хромирования и твердого анодирования алюминия,
- высокопроизводительные барабанные линии PLATEXPRESS для хромирования, никелирования, цинкования, меднения, нанесения покрытий из благородных металлов, нанесения покрытий из благородных металлов, нанесения многослойный металлических покрытий на металлы, в т.ч. и титан, и пластмассы, для анодирования изделий из алюминия



**Линии и установки для обезжиривания и очистки деталей перед последующей технологической обработкой:**

-сваркой, окрашиванием, механообработкой в машиностроении и т.п.,

Установки для очистки стоков гальванических производств:

- реагентным методом;                      - ионообменным методом;                      - методом «обратного осмоса» и т.д.,

**Материалы, агрегаты и запасные части для гальванических линий и установок очистки стоков гальванических производств** - качественные пластикат для футеровки ванн, выпрямители, системы вытяжки, автооператоры, системы автоматизации, ионообменные смолы и т.д.

ASMEGA S.p.A Падова - Италия <a href="http://www.asmega@asmega.com">http://www.asmega@asmega.com</a>	Официальный Представитель Asmega в РФ КОВИНТРЕЙД МОСКВА тел.(495)363-43-80, факс (495)363-43-81 e-mail: <a href="mailto:info@kovintrade.ru">info@kovintrade.ru</a> <a href="http://www.kovintrade.ru">http://www.kovintrade.ru</a>
	

## Анализ электролита никелирования на содержание железа

Павлов М.Р.

Одной из проблем процесса никелирования является появление на поверхности покрытия питтинга. Причин его появлений много. Одной из них является накопление в электролите никелирования ионов железа. В связи с этим ниже приводится методика определения ионов железа в электролите никелирования.

Перед анализом электролит никелирования необходимо перемешать, т.к. железо оседает на дно ванны при стоянии электролита. После перемешивания отбирается электролит, например 50 мл (количество электролита зависит от количества в нем железа), в коническую колбу. Добавляется 5 мл концентрированной HCl и 3 мл концентрированной HNO<sub>3</sub>. Полученный раствор кипятят 5-7 минут, не допуская бурного кипения. При этом имеющееся в электролите железо 2+ окисляется до железа 3+. Затем раствор охлаждают и доливают водный раствор аммиака 25% (или аммиачный буфер: аммиак+хлорид аммония, pH 10). Аммиак надо добавлять в большом избытке, чтобы весь никель связался в аммиачный комплекс. Раствор при этом становится синим, а если есть железо - мутным. Затем полученный раствор фильтруют через бумажный фильтр - синяя лента. На фильтре остается желто-бурый осадок гидроксида железа. Фильтр промывают слабым раствором аммиака (1%) и водой, стараясь не потерять полученный осадок. По количеству осадка на фильтре можно качественно оценить количество железа в электролите. Если железа нет, то фильтр остается чистым (или слегка голубым). Фильтр с полученным осадком промывают теплым (около 50°C) раствором HCl концентрацией 2 моль/л до полной очистки фильтра. Промывную воду, содержащую Fe<sup>3+</sup>, собирают в коническую колбу.

Далее существует несколько способов количественного анализа полученного раствора на содержание железа.

1) Если объем раствора очень большой, то его надо упарить до 20 - 30 мл.

Затем раствор нейтрализуют 10% раствором аммиака до побурения индикаторной бумаги конго. Если индикаторной бумаги конго нет, то аммиак добавляют до появления слабой мути. После этого добавляют 1,5 мл HCl концентрацией 1 моль/л и при необходимости дистиллированной воды до 50

мл. Раствор нагревают до 70° и добавляют 4-5 капель 25%-го водного раствора сульфосалициловой кислоты. Раствор станет красно-фиолетовым. Горячий раствор титруют раствором ЭДТА до перепада окраски в желтую.

Концентрация железа в электролите рассчитывается по следующей формуле:

$C_{Fe} [г/л] = ((V_{эдта} * C_{эдта}) / V_{эл-та}) * 56$ , где:  $C_{Fe}$  - концентрация железа в электролите никелирования в г/л;  $V_{эдта}$  - объем раствора ЭДТА, пошедший на титрование (мл);  $V_{эл-та}$  - объем электролита никелирования, взятый для анализа (мл);  $C_{эдта}$  - концентрация раствора ЭДТА 0,05 моль/л.

2) Полученный раствор железа 3+ необходимо восстановить до железа 2+. Для этого раствор нагревают и добавляют 3-4 гранулы металлического цинка. Восстановление желательно проводить с использованием клапана Бунзена, чтобы обеспечить полное восстановление Fe<sup>3+</sup> до Fe<sup>2+</sup>. Полноту восстановления следует проверить по пробе SCN-иона.

Кипятят до полного растворения цинка, не допуская бурного бурления раствора. Раствор охлаждают, добавляют 3-4 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> конц., охлаждают, добавляют 5 мл H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> конц., добавляют 2 капли 1% раствора дифениламина в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Затем полученную смесь титруют раствором бихромата калия до появления синей окраски.

Содержание железа рассчитывают по реакции:  $6Fe^{2+} + (Cr_2O_7)^{2-} + 14H^+ = 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ .

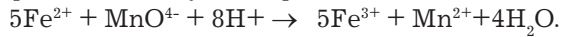
Концентрацию железа в электролите рассчитывают по следующей формуле:

$$C_{Fe} [г/л] = ((V_{б.х.} * C_{б.х.}) / V_{эл-та}) * 56,$$

где:  $V_{б.х.}$  - объем бихромата калия, пошедший на титрование (мл);  $C_{б.х.}$  - нормальная концентрация раствора бихромата калия (в г-экв/л = н; обычно 0,1 н);  $V_{эл-та}$  - объем электролита никелирования, взятый для анализа (мл).

3) Полученный раствор железа 3+ необходимо восстановить до железа 2+. Для этого раствор нагревают и добавляют 3-4 гранулы металлического цинка. Кипятят до полного растворения цинка, не допуская бурного бурления раствора. Раствор охлаждают, добавляют 5 мл смеси Рейнгарда-Циммермана и воды до 100мл (смесь Рейнгарда-Циммермана готовится следующим образом:

60 г сульфата марганца растворяют в 500 мл воды, прибавляют 140 мл  $H_2SO_4$  конц., 132 мл  $H_3PO_4$  конц. и доводят водой до 1 л). При интенсивном перемешивании раствор титруют 0,05 моль/л раствором  $KMnO_4$  до появления бледно-розовой окраски раствора, не исчезающей в течение 30 секунд. При этом протекает следующая реакция:



Концентрация железа определяется по формуле  $C_{Fe} [г/л] = ((V_{п.м.} * C_{п.м.}) / V_{эл-та}) 56$ , где:  $V_{п.м.}$  – объем перманганата калия, пошедший на титрование, мл;  $C_{п.м.}$  – нормальная концентрация перманганата калия, моль/л;  $V_{эл-та}$  – объем электролита никелирования, взятый для анализа, мл.



## НПК «Регенератор»



**предлагает бессточную систему малоотходной технологии (МОТ) с замкнутым циклом использования промывных вод процессов покрытий на установке регенерации промывных вод (УРПВ) с уникальным минерально-углеродного сорбента (МУС)**

МУС – это сферические гранулы чёрного цвета, приготовленные по определённой технологии, не токсичен, имеется токсикологический паспорт и сертификат, регенерируется легко со 100 %-м восстановлением первоначальных свойств. Сорбирует: хром, медь, кадмий, олово, свинец, висмут, серебро, золото, никель, цинк, ртуть. Разлагает циан в доли секунды с образованием газов азота и окиси (двуокиси) углерода при комнатной температуре.

Для процессов с использованием шестивалентного хрома – МУС работает без появления хрома в стоках не менее 1 года, а затем необходимо провести регенерацию в течение 16 часов (аналогично регенерации ионообменных смол). После регенерации МУС вновь работает не менее года и так далее: регенерация – работа – регенерация свыше 100 лет со 100 %-й активностью (данные ускоренного метода, практические данные – 24 года), до полного физического износа (следовательно, нет проблемы утилизации отработанного сорбента).

УРПВ из двух колонок (УРПВ-2) ёмкостью 40 л, высотой до 2 метров, весом около 200 кг, занимает площадь 0,25 м кв., монтируется в непосредственной близости от промывной ванны и используется для рабочей ванны, например, Хромирования, Пассивации, Меднения, Оловянирования, Кадмирования, объёмом 0,8-1,2 м куб. Для ванн 0,4 м куб. – УРПВ-1.

Мы гарантируем проектирование, изготовление, доставку, монтаж и ввод в эксплуатацию в течение 3-х месяцев с даты перечисления денежных средств на Р/сч НПК «Регенератор».

Стоимость УРПВ-2 со склада - 20 тыс. у.е. (по России) и 50 тыс. у.е. (для других стран) с гарантийным авторским надзором в течение года.

Затраты на внедрение УРПВ окупаются за 1-2 года. При этом полностью прекращается сброс стоков не только в городскую канализацию, но и на очистные сооружения завода.

Для внедрения бессточной технологии необходимо иметь трёхступенчатую промывку и работать только на дистиллированной (деминерализованной) воде.

Аналогичные системы лучших мировых фирм стоят в три раза дороже, а межрегенерационный цикл составляет не более 0,5 месяца при гарантии срока работы всей системы не более 5 лет.

Бессточная технология НПК «Регенератор» внедрена на многих предприятиях бывшего СССР и России. В 1990 году выигран международный конкурс с фирмой «Блайсберг».

**РАЗРАБОТЧИКИ: к.т.н., с.н.с. НЕЧАЕВ Б.Н., ИНЖЕНЕР НЕЧАЕВ И.Б., ИНЖЕНЕР НЕЧАЕВ А.Б.**

**Тел. \ факс (495) 305-70-51; 706-44-28; 777-59-92. 111399, г. Москва, МАРТЕНОВСКАЯ 7-51 .**

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ХЛОРА В СЕРНОКИСЛОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ МЕДНЕНИЯ С ПОМОЩЬЮ ИОНОМЕРА И ХЛОРИДСЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОДА

Шкундина С. Е.

Приведен метод определения содержания ионов хлора в сернокислых электролитах меднения с помощью иономера и хлоридселективного электрода, применяемый в производстве печатных плат.

## Determination of Chloride Ions in Copper Sulfate Baths by Means of Ion-Selective Electrode

Shkundina S.E.

Various methods of analytical control were discussed and ion-selective electrode method was found as most convenient one.

Применяемые в производстве печатных плат сернокислые электролиты меднения содержат в своем составе от 40 до 80 мг/л ионов хлора, что необходимо для нормальной работы медных анодов. Введение ионов хлора в электролиты меднения препятствует включению органической добавки в покрытие, тем самым, предотвращая охрупчивание получаемого осадка, что позволяет получать качественные пластичные осадки. Поэтому очень важно точно поддерживать концентрацию ионов хлора. Из практики работы с этими электролитами известно, что при содержании хлоридов менее 30 мг/л появляется тусклый, матовый, крупнозернистый осадок с неравномерностью по толщине, т. к. нарушается правильная работа органической добавки. Это приводит к ухудшению пластичности осадка. При содержании хлоридов более 120 г/л происходит пассивация медных анодов, что приводит к появлению темного крупнозернистого осадка.

Работая инженером-технологом по производству печатных плат, я столкнулась с проблемой определения ионов хлора в гальванических ваннах меднения. Причем, на многих предприятиях по производству печатных плат до сих пор не контролируется количество ионов хлора.

Существуют три наиболее известных метода определения ионов хлора.

1. Потенциометрический.
2. Объемный (аргентометрический).
3. Реагентный.

**Потенциометрический метод** заключается в нахождении содержания ионов хлора путем потенциометрического титрования электролита меднения раствором азотнокислого серебра. Этот метод довольно трудоемок и требует наличия специального оборудования (потенциометра, платинового и серебряного электродов).

**Аргентометрия** основана на реакции взаимодействия ионов серебра с ионами хлора в присутствии индикатора  $K_2CrO_4$ . Титровать по этому методу можно только в нейтральной среде. В данном случае метод неприемлем, поскольку электролит меднения является кислым. В кислотах осадок  $Ag_2CrO_4$  растворяется, поэтому невозможно установить момент эквивалентности.

Также этот метод нельзя применять в присутствии окрашенных катионов ( $Cu^{2+}$ ), так как они мешают наблюдать изменение окраски в точке эквивалентности.

**Реагентный метод** основан на добавлении точного количества реагента (в 0,17 г  $Hg(NO_3)_2$ , растворенных в азотной кислоте, разбавленной 1:1, добавить 0,1 г  $AgNO_3$  и разбавить до 1000 мл водой) до тех пор, пока мутный раствор не станет прозрачным. Этот метод недостаточно точный, т. к. возможно только определение интервала концентраций ионов хлора.

Ионы хлора также можно определять с помощью иономера и хлоридселективного электрода.

Иономер – это преобразователь ионометрический, предназначенный для измерения pH

(логарифма активности ионов водорода), одновалентных и двухвалентных анионов и катионов, а также окислительно-восстановительных потенциалов и Э.Д.С. электродных систем в водных растворах. Прибор работает с ионоселективными (индикаторный) и вспомогательными, а также комбинированными электродами. Результат измерений индицируется в единицах рН, мг/л или моль/л, а также в мВ.

Принцип работы иономера основан на преобразовании активности ионов в значения электродвижущей силы (мВ), линейно зависящей от логарифма активности ионов в анализируемом растворе и его температуры. Иономер используется для работы с первичными преобразователями – серийно выпускаемыми электродами и термокомпенсатором. Электродная система включает индикаторный электрод и электрод сравнения. В качестве вспомогательного используется хлорид-серебряный электрод. При измерении концентрации ионов в качестве индикаторного электрода используются соответствующие электроды, чувствительные (селективные) к данному виду ионов. В данном случае – хлоридселективный.

### **Ионометрический метод**

*Реактивы:*

- Хлорид натрия или калия, 0,1 н;
- Раствор для создания постоянной ионной силы  $\text{NaNO}_3$ , 1 М;

#### **Подготовка к работе**

1. Снять с хлоридселективного электрода защитный колпачок. Зачистить поверхность мембраны наждачной бумагой, после чего выдержать электрод в дистиллированной воде в течение 10-20 минут.

2. Подсоединить к иономеру вспомогательный хлоридсеребряный электрод, термокомпенсатор и хлоридселективный электрод.

#### **Ход анализа**

1. Откалибровать хлоридселективный электрод по стандартным растворам в единицах концентрации.

Калибровку в единицах концентрации проводят по стандартным растворам хлорида натрия (калия), приготовленным путем последовательного десятикратного разведения основного 0,1 н стандартного раствора дистиллированной водой с добавлением буферного раствора. Соотношение стандартного раствора и буферного раствора 10:1. Калибровку проводят в порядке возрастания концентрации стандартных растворов.

*Нужно приготовить два раствора хлорида натрия разбавлением 0,1 н раствора.*

*Первый – 0,01 н ( $0,585 \text{ г/л} = 585 \text{ мг/л} = 5,85 \cdot 10^2$  по  $\text{NaCl}$ ).*

*$c(\text{Cl}^-) = 355 \text{ мг/л}$ .*

*Второй – 0,001 н ( $0,0585 \text{ г/л} = 58,5 \text{ мг/л} = 5,85 \cdot 10^1$  по  $\text{NaCl}$ ).*

*$c(\text{Cl}^-) = 35,5 \text{ мг/л}$ .*

*Готовить растворы в мерных колбах на 100 мл.*

*Приготовленные растворы вылить в стаканы емкостью ~120 мл. Добавить 10 мл буферного раствора. Перемешать.*

2. Перед измерениями в анализируемом растворе электроды тщательно промывают дистиллированной водой и просушивают фильтровальной бумагой. В анализируемый раствор добавляют буферный раствор в том же соотношении, что и в стандартные растворы при калибровке.

Отобрать точно 100 мл анализируемого раствора в стакан емкостью ~120 мл. Добавить 10 мл буферного раствора. Перемешать. Провести измерения при помощи иономера.

#### **Расчет**

$\text{мг/л Cl}^- = \text{показание прибора}$

$\text{мг/л NaCl} = \text{мг/л Cl}^- \cdot 1,6479$

Приведенный метод определения содержания ионов хлора достаточно точный, опробован в течение трех лет на одном из ведущих заводов по производству печатных плат и внедрен на 10 предприятиях России.

**ООО "Электрон-Сервис-Технология",  
Москва, Россия  
Electron-Service-Technology Ltd., Moscow,  
Russia**



Продолжение дискуссии

## О целесообразности применения электрокоагуляционного метода очистки сточных вод от ионов $\text{Cr}^{+6}$

Альхамов П., Фазлутдинов К.

Занимаясь экологическими проблемами гальванотехники в научном обществе учащихся, мы решили высказать своё мнение по поводу целесообразности применения электрокоагуляционного метода обезвреживания хромосодержащих стоков, поскольку тема нашей научно - исследовательской работы частично совпала с обсуждаемым вопросом.

Неоднократно бывая на предприятиях, внедривших электрокоагуляционный и гальванокоагуляционный методы очистки стоков от  $\text{Cr}^{+6}$ , общаясь с рабочими и инженерами, мы пришли к выводу, что соблюдение всех технологических параметров процесса для качественного обезвреживания хромосодержащих сточных вод – задача достаточно сложная для действующих (зачастую устаревших) гальванохимических производств.

Большое сомнение (по мнению заводских специалистов) вызывает использование "очищенной" сточной воды в оборотных системах водоснабжения, требующих зачастую дистиллированную воду для получения качественных покрытий.

Что же касается экологической стороны вопроса, то, по нашему мнению, она была просто проигнорирована ув. Анопольским В. Н. Образующийся шлам, видимо, предполагается захоранивать на спецполигонах, которыми очень часто становятся городские свалки и близлежащие реки. Даже если имеется спецполигон, соответствующий всем экологическим нормам, нельзя же вечно закапывать гальваноотходы в Землю!

Тема нашей научно - исследовательской работы "Универсальная ванна промывки после гальванических покрытий". При обезвреживании промывных вод от участка хромирования стали с концентрацией  $\text{Cr}^{+6}$  1,9 г/дм<sup>3</sup> (рН 2,0) методом "прямого электролиза" (без диафрагмы) мы добились полного обезвреживания от ионов  $\text{Cr}^{+6}$ , добавляя в обрабатываемую воду NaCl для "депассивации" железных анодов. В результате такой обработки промывных вод мы получили "феррох-

ромовый" осадок, который по мнению специалистов ОАО "Златоустовский металлургический завод" можно использовать в металлургическом производстве. При обезвреживании этим методом хромосодержащих промывных вод от таких процессов, как хроматирование, пассивирование и т. п., получается осадок, содержащий соединения цинка, меди и других металлов, который невозможно сразу использовать, например в той же металлургической промышленности. Однако, мы считаем, что по сравнению с реагентными методами экономически и экологически целесообразнее разработать технологию "разделения" такого осадка.

Исходя из вышесказанного, мы считаем, что электрокоагуляционный и гальванокоагуляционный методы очистки сточных вод (да и другие методы очистки) имеют право на существование лишь в случае возможности утилизации и регенерации всех образующихся компонентов, и в этом плане мы полностью поддерживаем мнение ув. профессора Кругликова С. С.

**Альхамов П.** - член научного общества учащихся, секция "Промышленная экология", учащийся 11 класса школы № 10 г. Златоуст, лауреат II степени конференции учащихся "Юность, наука, культура" - Урал, Сибирь 2007 г.

**Фазлутдинов К.** - студент III курса УГТУ - УПИ кафедры "электрохимия", лауреат I степени конференции учащихся "Юность, наука, культура" - Урал, Сибирь, секция "Экология" 2006 г.

## Новое европейское законодательство «REACH»

В соответствии с новой системой регулирования в области обращения химической продукции, все предприятия Евросоюза, производящие или импортирующие, а также предприятия, поставляющие на европейский рынок свыше одной тонны химических веществ в год, будут обязаны их регистрировать в Европейском химическом агентстве (ЕХА) на соответствие техническому регламенту ЕС REACH (регистрация, испытание, экспертиза, ограничение). С 1 июня 2007 года в течение 11 лет будет протестировано около 30 тысяч химических веществ с целью определить, представляют ли они опасность для человеческого организма и окружающей среды. Целями нового европейского законодательства REACH являются:

- стремление избежать химического загрязнения окружающей среды, сохраняя биологическую вариативность;

- охрана труда рабочих, безопасность жизни граждан;

- стремление к балансу здоровья и экологии с конкурентоспособной инновационной промышленностью Европы.

REACH заменит более 40 документов действующего законодательства Европы. Среди основных принципиальных изменений – смещение бремени работы по доказательству безопасности химических веществ с государственных органов на компании, которые занимаются производством, импортом и использованием таких веществ.

Несмотря на то, что законодательство REACH планируется ввести только на территории Европы, очень остро стоит вопрос о соответствии российской химической промышленности международным стандартам и о конкурентоспособности отечественной химической продукции. Если предприятия откажутся или не смогут соблюдать нормы и правила REACH по всему циклу производственной цепочки, то доступ для российского экспорта на рынки стран Евросоюза будет закрыт. Причем это касается не только химичес-

кой промышленности, но и металлургии, автомобилестроения, упаковки, производства неорганических веществ, строительной промышленности, бумажной, производства целлюлозы, электроники. «Химическая оборона» ЕС может обернуться для России двумя проблемами. Первая угрожает ее внутреннему рынку, не защищенному столь суровым химическим законодательством, как в Европе. В нашу страну могут хлынуть «забракované» ЕС товары, изготовленные на мелких предприятиях Китая и Индии. Вторая проблема коснется российских экспортеров. Они не смогут поставлять в страны ЕС продукцию без регистрации всех химических веществ, которые входят в ее состав. Товары, не прошедшие «тест» на химическую безопасность, будут возвращать обратно уже на границе. Если же им все-таки удастся проникнуть на территорию Евросоюза без регистрации их химических компонентов, поставщиками займется химическая полиция. Санкции ожидаются весьма серьезные.

По данным Минпромэнерго под угрозой «остаться без экспорта» оказались как минимум семь отраслей российской экономики. Например, российский завод, продающий в Германию мебель, может прекратить экспорт только из-за того, что лак, которым она покрыта, не зарегистрирован в европейской системе.

Как известно, уже действует жесткий запрет на ввоз в Евросоюз текстильных и кожаных товаров с применением так называемых аэрокрасителей, «бензоловых» игрушек и изделий при производстве которых используется асбест. Это вещество активно применяется в российской промышленности.

Эксперты настаивают, что России надо срочно разрабатывать свое химическое законодательство, не менее жесткое, чем в ЕС, а также необходим самостоятельный государственный орган, занимающийся регистрацией химических веществ.

Л.В.Полякова

## Памяти профессора, д.х.н. Андреева Ильи Николаевича

06.01.1938 - 06.08.2008 гг.



*Досталась мне папина вера,  
Что нет для познания меры,  
И всякое можно суметь,  
Достаточно лишь захотеть.*

*Андреева Татьяна Ильинична*

лет. Им подготовлено более десяти кандидатов наук, трое из которых (Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л., Ившин Я.В.) впоследствии стали докторами наук, профессорами.

Илья Николаевич разработал и на протяжении многих лет читал ряд лекционных курсов, таких как «Коррозия и защита металлов»; «Основы электрохимических технологий»; «Основы теории и практики электроосаждения металлов и сплавов»; «Методы исследования процессов электроосаждения металлов и сплавов».

Андреев Илья Николаевич был известным ученым, опубликовавшим более 300 работ, посвященных оптимизации технологических процессов в гальванотехнике.

Илья Николаевич был награжден знаком «Победитель соц. соревнований» от ЦК КПСС (1980 г.), знаком «Знак за отличные успехи в работе» от Минвуза, «Почетный работник высшего профессионального образования РФ» (2002 г.), медалью, посвященной «1000 - летию Казани» (2005 г.), а также множеством грамот от руководства Казанского государственного технологического университета.

*Коллектив кафедры ТЭП помнит профессора Андреева Илью Николаевича, ценит его вклад в достижения кафедры и скорбит об утрате.*

### **Ilija Nikolaevich Andreev**

Professor Ilija Andreev passed away on August, 6th, 2008. He graduated from Kazan Institute of Chemical Technology in 1961 and since then has been working first at the Department of Inorganic Chemistry and since 1972 – at the Department of Electrochemical Engineering. He got Candidate of Sci degree in 1972 and Dr. Sci in 2002.

Prof. I. Andreev published over 200 papers and supervised 10 research students – future Candidates of Sci. In the course of several decades he delivered lectures on applied electrochemistry, electrodeposition and experimental methods. *His colleagues will remember him as a charming personality and outstanding scientist.*

Илья Николаевич Андреев родился в г. Зеленодольске Татарской АССР. После окончания школы он поступил в Зеленодольский механический техникум (1952-1956 гг.) по специальности «Холодная обработка металлов резанием». В 1956-1961 годах Илья Николаевич – студент механического факультета Казанского химико – технологического института, который он закончил по специальности «Автоматизация технологических процессов».

Трудовая деятельность Андреева И.Н. началась на кафедре неорганической химии, возглавляемой профессором Геннадием Серафимовичем Воздвиженским, в должности инженера. Высокая эрудиция, сочетающаяся с настойчивостью, позволили ему активно участвовать в решении проблем электрохимических технологий на промышленных предприятиях. В 1967 году Илья Николаевич защитил кандидатскую диссертацию по теме, связанной с процессами электроосаждения меди из этилендиаминового электролита.

Он был одним из участников создания курса «Коррозии металлов» при кафедре неорганической химии, на базе которой, в 1972 г. образовалась кафедра «Технология электрохимических производств» (ТЭП) которую возглавил профессор Николай Васильевич Гудин.

С 1971 по 1998 г. – Илья Николаевич доцент, а после защиты докторской диссертации с 2002 года профессор кафедры ТЭП, где до последних дней активно участвовал в подготовке инженеров – технологов, бакалавров и магистров. Общий стаж научно-педагогической работы составил 47

## К 90-летию со дня рождения АЖОГИН ФЕДОР ФЕДОРОВИЧ

Доктор технических наук, профессор



30 ноября 2008 года исполняется 90 лет со дня рождения Федора Федоровича Ажогина. Ф.Ф. Ажогин был видным ученым в области коррозии и защиты металлов. Основным направлением его работ были исследования коррозионного и водородного растрескивания и защиты конструкционных высокопрочных сталей, в т.ч. гальваническими покрытиями. Более 30 лет работа Ф.Ф. Ажогина была связана с авиационной промышленностью.

По окончании в 1941 году МГУ им. М.В. Ломоносова Федор Федорович начал свою трудовую деятельность на авиационном заводе, а потом многие годы работал во Всесоюзном научно-исследовательском институте авиационных материалов (ВИАМ), возглавлял отдел покрытий. Под его руководством разработаны технологические процессы нанесения металлических и неметаллических неорганических покрытий, обеспечивающие защиту различных конструкционных материалов, в том числе высокопрочных сталей. Ф.Ф. Ажогин принимал активное участие в создании новых марок высокопрочных сталей.

Профессор Ажогин теоретически обосновал и экспериментально подтвердил кинетическое уравнение хрупкого разрушения материалов в коррозионно-активных средах и замедленного хрупкого разрушения сталей под воздействием водорода. Это уравнение известно в отечественной и зарубежной литературе как «уравнение Ф.Ф. Ажогина». Уравнение позволяет количест-

венно оценить сопротивление металлов коррозионному и водородному растрескиванию. В этой области профессор Ажогин был ведущим специалистом в нашей стране и за рубежом. Большой вклад Федор Федорович внес в создание высокопрочных сталей. Разработанные им представления о механизме коррозионного и водородного растрескивания способствовали разработке новых марок высокопрочных сталей для авиационной и ракетной техники. Систематические исследования высокопрочных конструкционных сталей позволили создать основы коррозионного легирования.

С 1971 года Федор Федорович Ажогин заведовал кафедрой неорганической химии в Московском государственном вечернем металлургическом институте. Им созданы учебные пособия и методические указания для студентов-заочников металлургических специальностей. Профессор Ажогин уделял большое внимание подготовке научных кадров, руководил аспирантами. Ряд подготовленных им кандидатов наук занимает ответственные посты в авиационной промышленности.

Ф.Ф. Ажогин является автором более 100 научных трудов и 30 изобретений. Написанная им монография «Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей» и до настоящего времени является настольной книгой для специалистов, работающих в этом направлении. В книге рассмотрены механизмы коррозионного и водородного растрескивания высокопрочных сталей, связь сопротивления коррозионному растрескиванию с составом коррозионной среды, химическим и фазовым составом стали, внутренними напряжениями. Водородное растрескивание рассматривается в связи с подготовкой поверхности деталей и нанесением защитных покрытий. Рекомендованные способы защиты от коррозии деталей из высокопрочных сталей успешно используются в различных отраслях промышленности.

За трудовые успехи в создании и освоении авиационной и ракетной техники Ф.Ф. Ажогин награжден орденами Красной Звезды, Знак Почета, Трудового Красного Знамени и тремя медалями.

Все, кто работал с Федором Федоровичем, ценили его за доброжелательность, чуткость и отзывчивость.

Сотрудники и ученики Ф.Ф. Ажогина



**Девятая ежегодная**  
Научно-практическая конференция  
**СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И**  
**ТЕХНОЛОГИИ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ,**  
**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД**  
15-16 октября 2008 г.

15-16 октября 2008 года на базе ОАО «Тамбовгальванотехника» им. С.И. Лившица прошла 9-я Научно-практическая конференция «Современное оборудование и технологии гальванопокрытий, очистка сточных вод».

Организаторы конференции – ОАО «Тамбовгальванотехника» им. С.И. Лившица, НПП «Экомет» (г. Москва) и Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева.

В своем докладе технический директор ОАО «Тамбовгальванотехника» им. С.И. Лившица И.Н.Пономарёв обозначил основные направления развития ОАО «ТАГАТ» в области производства гальванического оборудования и очистных сооружений, направленные на обеспечение технического перевооружения гальванических производств промышленных предприятий.

В докладе также было отмечено, что ОАО «ТАГАТ», как ведущий производитель гальванического оборудования в России, несмотря на своё участие в таких крупных выставках, как «Покрытие и обработка поверхности» (Центр международной торговли г.Москва) и «Антикор и Гальваносервис» (ВВЦ г.Москва), считает необходимым знакомить своих заказчиков с полной номенклатурой выпускаемого гальванического оборудования.

С докладом на тему «Состояние, перспективы развития гальванопроизводства и решение экологических проблем в России и за рубежом» выступил зав. кафедрой ТЭП РХТУ проф. В.Н.Кудрявцев.

С обзором современных технологий нанесения гальванопокрытий выступил ген. директор НПП «Экомет» И.Г. Хомченко.

На конференции с докладами выступили представители проектных организаций, специализирующихся на проектировании гальванических цехов и участков, ведущие российские специалисты в области разработки новых технологий, методов очистки сточных вод и вспомогательного оборудования для гальванических производств.

В конференции приняли участие представители 123 предприятий России и ближнего зарубежья. На выставочных площадях в 5000 м<sup>2</sup> было представлено более двух тысяч экспонатов, от полностью собранных автоматических линий до комплектов запасных частей. Также были представлены образцы вспомогательного оборудования других производителей, партнёров ОАО «ТАГАТ».

Участники конференции имели возможность ознакомиться с действующим гальваническим производством и работой очистных сооружений от многопроцессной автоматической линии.

По итогам конференции между предприятиями было согласовано более десяти технических заданий на проектирование и изготовление гальванических линий и очистных сооружений, подписаны договоры на поставку оборудования на сумму 53 млн. руб. С рядом предприятий утверждены протоколы о долгосрочных намерениях на модернизацию и техперевооружение гальванических производств до 2010 года.

В октябре следующего 2009 года состоится 10-я юбилейная конференция на базе ОАО «Тамбовгальванотехника» им. С.И. Лившица, к участию в которой мы Вас приглашаем.

Оргкомитет конференции

## Научно-практическая конференция «Инновационные технологии в промышленности Уральского региона»

5-7 ноября 2008 г. в Центре Международной Торговли г.Екатеринбурга прошла Международная промышленная выставка Industry Expo, в рамках которой состоялась научно-практическая конференция «Инновационные технологии в промышленности Уральского региона».

Организаторами конференции выступили Российское Химическое Общество им. Д.И. Менделеева, РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва), Институт высокотемпературной электрохимии Уро РАН (Екатеринбург), УГТУ-УПИ (Екатеринбург), журнал «Гальванотехника и обработка поверхности».

В конференции в качестве слушателей приняли участие 58 специалистов промышленных предприятий, гальванических цехов, отраслевых и академических институтов Екатеринбург, Челябинска, Миасса, Златоуста, Верхней Пышмы, Свердловской и Челябинской областей. Из Екатеринбург и области: ОАО «Уралэлектромедь», Уральский государственный технический университет, ЗАО НПП «Высокодисперсные металлические порошки», Институт высокотемпературной электрохимии и Институт химии твердого тела Уро РАН, ЗАО НПП «Машпром», ОАО «Свердловский завод трансформаторов тока», ФГУП «Комбинат «Электрохимприбор» и др..

На конференции было сделано 26 докладов, которые в основном были посвящены следующим проблемам: обработка поверхности в ведущих отраслях промышленности, современные технологии нанесения гальванических покрытий из водных растворов и расплавленных солей для улучшения эксплуатационных свойств покрываемых изделий, а также для их защиты от коррозии, электрохимические технологии получения цветных металлов, в том числе в виде порошков и изделий из них. Во всех докладах особое внимание уделялось созданию экологически рациональных технологий и процессов, решению экологических проблем современного производства.

С докладами на конференции выступили представители Институтов Высокотемпературной Электрохимии и Химии Твёрдого Тела Уро РАН, Уральского Государственного Технического Университета им.Б.Н.Ельцина (Екатеринбург), РХТУ им. Д.И.Менделеева (Москва), ОАО Уралэлектромедь (Екатеринбург), ЗАО НПП «Высокодисперсные металлические порошки» (Екатеринбург), Уральский филиал ООО «Техноаналит» (Екатеринбург), Вятского Государственного Университета (Киров), российских и зарубежных компаний – ООО «Радан» (Санкт-Петербург), ООО «Сонис» (Россия-США), ЗАО «Экомет» (Москва), «Вопелиус Хеми АГ» (Москва – Германия), «Серфилко Ltd» (Москва), «Гальваногрупп» (Москва).

По общему мнению слушателей и докладчиков конференция оказалась очень полезной и плодотворной. Этому способствовали многочисленные вопросы и ответы на них, дискуссии, которые сопровождали многие доклады.

*В.Н. Кудрявцев*