

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 1

2013 год

том XXI

Содержание

<i>Ответы на вопросы читателей</i>	О никелировании сплава 29НК	4
	О требованиях к растворам травления и обезжиривания	4
	О блестящем никелировании ключей в барабане	5
	Об удалении карбонатов из цианидных электролитов серебрения	6
	О серебрении бронзы в цианидном электролите	6
	О твердом анодировании сплава Д16	6
	О меднении стали и алюминия из пирофосфатных электролитов	7
<i>Электро- осаждение металлов и сплавов</i>	Покрyтия сплавами Ni–Co и Ni–Co–В: электроосаждение, структура и свойства	
	Бекиш Ю.Н., Цыбульская Л.С., Позняк С.К., Гаевская Т.В.	16
	Особенности электроосаждения сплавов Ag – Co в импульсном режиме	
	Ведь М. В., Глушкова М. А., Сахненко Н. Д., Фомина Л. П., Корний С. А.	25
	Зависимость свойств lamельных цинковых покрытий на стали от природы и концентрации связующих	
	Чумаков В.И., Москвичев А.А., Разов Е.Н., Наумов В.И.	31
<i>Конверсионные покрытия</i>	Разработка процесса нанесения защитных кремнийорганических адгезионных покрытий	
	Григорян Н.С., Кулюшина Н.В., Митина А.Н., Гунько Ю.К., Ваграмян Т.А.	39
<i>Методы исследований</i>	Новый метод исследования химической устойчивости конструкционных полимеров в гальванических растворах	
	Попов А.Н., Асеева А.В.	47
<i>Экология</i>	Перспективные электрохимические процессы в технологиях очистки сточных вод. Электрофлотационный метод	
	Харламова Т. А., Колесников А. В., Бродский В. А., Кондратьева Е. С.	54
<i>Персоналии</i>	60 лет Хомченко Ивану Гавриловичу	63
	75 лет профессору Поповой С. С.	64
	Алексею Константиновичу Кривцову – 90 лет	65
<i>Информация</i>	Курсы повышения квалификации	69-70
	Выставки, конференции, семинары	71
	Книги	71
	Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу	80

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников

www.galvanicrus.ru

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№

201

v. XX

Contents

<i>Answers for reader questions</i>	On the nickel plating of 29 NK alloy	4
	Surface Treatment of Brass Prior to Barrel Nickel Plating	4
	Barrel bright nickel plating of steel keys	5
	Extraction of Carbonates from Cyanide Silver Plating Bath	6
	Silver Plating on Bronze from Cyanide Bath	6
	On hard anodizing of Al-alloy D16	6
	Copper Plating on Steel and Aluminum from Pyrophosphate Bath	7
<i>Electroplating of metals and alloys</i>	Ni–Co and Ni–Co–B Alloy Coatings: Electrodeposition, Structure and Properties	
	<i>Bekish Yu.N., Tsybulskaya L.S., Poznyak S.K., Gaevskaya T.V.</i>	16
	On the Specific Characteristics of the Electrodeposition Process of Ag-Co Alloys Using Pulse Current	
	<i>Ved M.V., Glushkova M.A., Sahnenko N.D., Fomina L.P., Korniy S.A.</i>	25
	The Effect of the Nature and Binder Concentration on Capabilities of Steel Lamellar Zinc Coating	
	<i>Chumakov V.I., Moskvichev A.A., Razov E.N., Naumov V.I.</i>	31
<i>Conversion coatings</i>	Development of the Process of Formation of Protective Silica-organic Adhesion Coatings	
	<i>Grigoryan N.S., Kulushina N.V., Mitina A.N., Gunko Yu.K., Vagramyan T.A.</i>	39
<i>Experimental Methods</i>	New method of chemical resistance study of polymers for plating solutions	
	<i>Popov A. N, Aseeva A. V.</i>	47
<i>Environmental problems</i>	Advanced electrochemical methods of waste water treatment	
	<i>Harlamova T. A., Kolesnikov A. V., Brodsky V. A., Kondratieva E. S.</i>	54
<i>Personality</i>	Ivan G.Homchenko Celebrates His 60th Birthday	63
	Professor Svetlana Popova 75th Anniversary	64
	90th Anniversary of Professor Alexey K.Krivtsov	65
<i>Information</i>	On the training courses for plating engineers	69-70
	Congressess, Conferences, Meetings	71

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

Ответы на вопросы

О никелировании сплава 29НК *On the nickel plating of 29 NK alloy*

ВОПРОС: Как покрыть часть изделия (контакты в корпусе стеклоспай) никелем, не задев (чем защитить?) оставшуюся часть (корпус из 29 нк)?

ОТВЕТ: Поставленная перед Вами задача, мне показалась странной. Вы в своём вопросе ничего не перепутали? Вам действительно нужно покрывать никелем контакты в стекло-спае, а не сам корпус из сплава 29НК? Кроме того, Вы не уточнили, каким методом проводится никелирование – химически или электрохимически, что принципиально важно.

Обычно никелем покрывают не контакты, а сам корпус (вернее крышку корпуса со стеклянными гермовыводами). Контакты, впаянные внутрь стекла, обычно покрывают до впаивания их в стекло.

Если Вам действительно нужно покрывать никелем контакты, то совместно с контактами целесообразно покрывать и сам корпус, так как сплав 29НК при длительной эксплуатации в агрессивной влажной атмосфере подвержен коррозии и поэтому подлежит защите никелевым покрытием. Кроме защитной функции никелевое покрытие предназначается для облегчения пайки крышки корпуса непосредственно к самому корпусу, в котором размещены коммутирующие устройства.

Сплав 29НК (Ковар) состоит из 29% никеля, 17% кобальта, и остальное железо. Этот сплав характеризуется коэффициентом теплового расширения, близким к коэффициенту теплового расширения стекла. По этой причине он применяется для изготовления гермо-выводов, которые используются в электровакуумной технике и для изготовления различных герметичных реле и радиоэлементов.

Если никелирование предполагается проводить электрохимически, то я не вижу никаких проблем, так как контакты, впаянные в крышку корпуса или в сам корпус, не могут иметь электрического контакта с корпусом. По этой причине, при покрытии никелем корпуса защита контактов или корпуса обычно не требуется.

В том случае, если Вам действительно нужно покрывать только одни контакты, то потребуется осуществлять электрический контакт к каждому выводу с внутренней стороны корпуса. При покрытии контактов корпус не будет покрываться, т.к. электрически он изолирован стеклом.

В том случае, если никелирование проводится химическим способом (что вероятнее всего),

то нужно уточнить – из какого металла изготовлены контакты и обладают ли они каталитическими свойствами. Например, медные контакты при покрытии корпуса химическим методом покрываться никелем не будут. Если материал контактов каталитически активен, то потребуются изоляция контактов лаком, устойчивым в электролите никелирования. Если контакты изготовлены из золота или серебра, то может потребоваться защита их изолирующим лаком с последующим его снятием.

К.т.н. Мамаев В.И.

О требованиях к растворам травления и обезжиривания

Surface Treatment of Brass Prior to Barrel Nickel Plating

ВОПРОС: Существуют ли какие то особые требования к растворам травления и обезжиривания при подготовке латунных деталей перед блестящим никелированием в барабане?

ОТВЕТ: Особенности обезжиривания и травления латуни связаны со спецификой её состава. Латунь представляет собой медно-цинковый сплав (сплав двух различных в электрохимическом смысле металлов). Стандартные потенциалы этих двух металлов отличаются более чем на 1000 мВ, что является причиной их различного электрохимического поведения при проведении операций обезжиривания и травления.

Более электроотрицательный амфотерный цинк способен растворяться при обработке в щелочных обезжиривающих растворах. Наиболее сильно вытравливание цинка из сплава (обесцинкование поверхности латуни) наблюдается при анодном электрохимическом обезжиривании латуни. По этой причине латунь анодно обезжиривать не рекомендуется.

Травление латуни сопряжено с ещё большими сложностями, связанными с тем, что растворение цинка интенсивно происходит как в серной, так и в соляной кислотах, а растворение меди в этих кислотах происходит только при наличии в этих кислотах окислителей.

Растворение меди в окисляющих разбавленных кислотах (азотной или хромовой) происходит достаточно интенсивно, что приводит к быстрому растравливанию поверхности и потере блеска.

Травление меди в концентрированных окисляющих кислотах позволяет получать блестящую поверхность, но при этом происходит

очень большой съём металла, приводящий к существенному занижению размеров деталей, что иногда может быть недопустимо для травления таких изделий.

Длительность блестящего травления латуни обычно составляет несколько секунд. Такую кратковременную операцию возможно реализовать только при ручной обработке. Проведение кратковременных операций на автоматических или механизированных линиях сопряжено с техническими трудностями, связанными с медленными перемещениями автооператора.

Для решения проблемы травления латунных и медных деталей в автоматических линиях разработан двухстадийный метод травления. Сущность такого травления заключается в следующем: вначале детали на 20 – 30 секунд погружают в раствор азотнокислого аммония или азотнокислого натрия с концентрацией 600 – 800 г/л. В этом растворе детали смачиваются раствором окислителя; никаких реакций на поверхности детали не происходит.

После смачивания деталей раствором окислителя (нитрата) детали без промывки переносятся в ванну с раствором фосфорной кислоты с концентрацией 1300 – 1500 г/л. Интенсивное травление детали происходит только в первые секунды после погружения деталей (пока не израсходуется тонкий слой окислителя на поверхности детали).

Таким образом, двухстадийное травление исключает возможность перетравливания деталей.

Применение фосфорной кислоты позволяет получить минимальный съём металла, что важно при травлении деталей с точными размерами. Замена фосфорной кислоты на серную с концентрацией 500 – 800 г/л возможна, это несколько увеличивает съём металла.

К.т.н. Мамаев В.И.

О блестящем никелировании ключей различного размера в барабане

Barrel bright nickel plating of steel keys

ВОПРОС: Столкнулись с проблемой при покрытии в барабане мелких деталей (ключей) в электролите блестящего никелирования, на некоторых деталях происходит наслоение одного слоя на другой. В барабан мы загружаем ключи разных размеров, дело в том что, если загружать только большие, то середина детали остается непокрытой, с маленькими ключами такой проблемы нет.

Хотелось бы узнать Ваше мнение в чем может быть причина брака и как ее можно устранить.

ОТВЕТ: Для однозначного ответа в данном вопросе слишком мало информации. Можно сделать только предположения.

Ответ на первую часть вопроса. Для ответа на вопрос о причинах расслоения никелевого покрытия нужно исходить из того, что расслоение никелевого покрытия может происходить при относительно длительных перерывах тока в процессе никелирования. Можно предположить, что по какой-то причине некоторые ключи в процессе покрытия теряют электрический контакт с токоподводом.

Такая ситуация может сложиться, когда в большом барабане слишком тонкий слой деталей. При покрытии ключей в барабанах такая ситуация нередка. Дело в том, что ключи разных размеров в барабане, как правило, не смешивают для того, чтобы их потом не разбирать. Поскольку ключей с одинаковыми секретами очень мало, то и ключей в барабане тоже бывает немного. При покрытии малого количества деталей в начальный период деталь может находиться вблизи токоподвода и успешно покрываться, затем деталь перемещается в дальний конец барабана и теряет электрический контакт как с другими деталями, так и с токоподводом. Если мои предположения верны и у Вас именно такая ситуация, то для решения проблемы нужно либо использовать барабан меньшей длины, либо разделить барабан по-перёк на две равные части (при этом токоподводы нужно вводить в барабан с обоих торцов барабана). Разделение барабана на две части позволяет одновременно покрывать две партии ключей с разными секретами не смешивая их. Толщина слоя ключей будет больше и, соответственно, вероятность контакта между соседними ключами будет выше.

Ответ на вторую часть вопроса. Можно предположить, что непокрытие крупных ключей имеет место по аналогичной причине. Суть непокрытия крупных ключей может быть в следующем:

Плотность тока в барабанах, как правило не превышает 1-1,5 А/дм². Такая низкая плотность тока оправдана только в том случае, когда в барабане довольно толстый слой деталей. Дело в том, что одновременно в барабане покрывается только верхний слой деталей и детали у перфорированных стенок барабана. Детали, находящиеся в глубине загрузки, не покрываются, так как они экранированы наружными деталями. Таким образом, при расчётной плотности тока 1 А/дм² реальная плотность тока на поверхностных деталях бывает не менее 3 А/дм², что достаточно для качественного покрытия детали. В том случае, если деталей в барабане тонкий слой, то одновременно покрываются все детали. В этом случае реальная плот-

ность тока равна расчётной - 1 А/дм². На деталях дальних от токоподвода реальная плотность тока может быть даже меньше, чем 1 А/дм². По этой причине возможно частичное непркрытие некоторых деталей.

Кроме того, причина может крыться ещё и в различной обработке поверхности ключа. Если большие ключи изготовлены методом литья, то, как правило, рабочая часть ключа (бородка) механически обработана, а центральный стержень нет. При кратковременной активации литая часть ключа не успевает проактивироваться и, оставаясь в пассивном состоянии, не покрывается при очень низких плотностях тока в периферийной части барабана.

Непркрытие никелем запассивированной части ключа может быть ещё и по той причине, что потенциал запассивированной латуни значительно положительнее, чем потенциал свежесажённого никеля на механически обработанной бородке. По этой причине при малых плотностях тока потенциал восстановления никеля будет достигаться только на никелированной поверхности.

Добавление мелких ключей увеличивает загрузку барабана и этим повышает вероятность контакта деталей во всём объёме барабана.

Таким образом, если мои предположения о ситуации на Вашем предприятии верны, то Вам необходимо увеличить катодную плотность тока и увеличить единичную загрузку барабана.

к.т.н. В.И. Мамаев

Об удалении карбонатов из цианидных электролитов серебрения *Extraction of Carbonates from Cyanide Silver Plating Bath*

ВОПРОС: Подскажите пожалуйста наиболее качественные методы удаления карбонатов из цианистых электролитов серебрения.

ОТВЕТ: Карбонаты удаляют из цианидных электролитов двумя способами - физическим и химическим. Физический способ - это вымораживание, пригоден только для электролитов на основе НАТРИЕВЫХ солей, заключается в охлаждении электролита примерно до 0 градусов и декантировании (в осадке остается карбонат натрия). Химический способ пригоден для электролитов и на основе натриевых солей и на основе калиевых, заключается в обработке электролита суспензией, включающей в себя малорастворимые соединения кальция и бария (цианиды и гидроксиды), при этом в осадок уходят карбонаты

кальция и бария, после чего их можно отфильтровать или декантировать.

Ссылки на эти способы можно найти у А.Крузенштерна или Г.К.Буркат.

О серебрении бронзы в цианидном электролите *Silver Plating on Bronze from Cyanide Bath*

ВОПРОС: Подскажите, пожалуйста, рекомендации по покрытию бронзы в цианистом электролите серебрения, обязателен ли подслоя меди?

*Надежда Александровна,
ОАО "ВЭЛКОНТ"*

ОТВЕТ: Все зависит от вида бронзы и электролита серебрения. Плохо покрываются без медного подслоя хромистые, алюминиевые и, особенно, бериллиевые бронзы - последняя требует обязательно медного подслоя. Оловянную бронзу можно успешно покрывать серебром из цианидного электролита с большим избытком свободного циана. В любом случае необходима тщательная предварительная подготовка перед гальваникой, соответствующая данному типу материала.

К.т.н. Смирнов К.Н.

О твердом анодировании сплава Д16 *On hard anodizing of Al-alloy D16*

ВОПРОС: Уважаемые специалисты, подскажите, пожалуйста, какая концентрация серной кислоты оптимальна для твердого анодирования деталей из сплава Д16 на толщину от 20 до 60 мкм? В литературе рекомендуется 300-380 г/л, но это, очевидно, слишком большой разбег для одного сплава. Брэйс рекомендует для сплавов с высоким содержанием меди не выше 300 г/л. Другие источники никаких рекомендаций на этот счет не содержат. Дело в том, что наши детали не очень хороши для этого процесса: имеют стенки толщиной 0,45-0,6 мм или тонкие сами по себе, да еще имеют зенкованные отверстия. Вследствие этого часто возникают прогары, причем редко в местах контакта, но чаще - именно в местах с тонкими стенками. Причем, "горят" детали и при 300 г/л, и при 340 г/л. Какой же концентрации нам лучше придерживаться?

НПО "Наука"

ОТВЕТ: Концентрацию кислоты нельзя выбирать в отрыве от температуры электролита, поскольку и повышение концентрации, и повышение температуры способствует увеличению агрессивности раствора и его травящего действия. Чем больше температура, тем ниже должна быть концентрация кислоты. Если температура понижена до 7-8 °С, то концентрацию можно поднять до 300 - 340 г/л. Если же процесс ведется при более высоких температурах, то концентрация кислоты должна быть снижена (при +15/+20 град С до 180-210 г/л). При этом речь идет о средней температуре раствора в объеме ванны; температура вблизи поверхности формирующегося покрытия может быть существенно выше и вызывать его локальный растрав. Чтобы избежать этого дефекта, полезно использовать любой вид перемешивания раствора. Особенно это важно при длительном анодировании сложно профилированных деталей, когда отвод тепла, выделяющегося при образовании покрытия, может существенно отличаться на разных участках поверхности. Возможно, именно с таким явлением Вы и столкнулись.

Рекомендую также последить за изменением напряжения в процессе анодирования. При правильном формировании покрытия толщиной 20 - 60 мкм напряжение на ванне должно постепенно и плавно увеличиваться. Если напряжение не растет или, еще хуже, падает в процессе анодной обработки, значит, травящее действие электролита слишком велико для наращивания покрытий толщиной свыше 20 мкм, поэтому следует увеличить плотность тока и снизить концентрацию кислоты.

К.т.н. Скопинцев В.Д.

О меднении стали и алюминия из пирофосфатных электролитов

Copper Plating on Steel and Aluminum from Pyrophosphate Bath

Вопрос: Проконсультируйте, пожалуйста, по таким вопросам:

1. Ванна пирофосфатного меднения (состав: медь сернокислая 5-водная 70-90 г/л, калий фосфорнокислый пиро безводный 280-380 г/л, лимонная кислота 15-25 г/л) при составлении имеет ярко-синий цвет. Используется для получения подслоя для стальных и алюминиевых деталей - и со временем приобретает цвет морской волны. Может ли это происходить от накопления карбонатов меди? и влияет ли это изменение на работу ванны? Почему плохо покрываются стальные детали после пескоструйной обработки - местами

медь ложится бурым смазывающимся осадком, хотя состав и pH в норме и алюминий покрывается отлично?

2. После замены ванны электрохимического обезжиривания латунных изделий (натр едкий 5-10 г/л, тринатрийфосфат 15-25 г/л, сода кальцинированная 30-40 г/л, ЛВ-4584-0 4-6г/л) - анализ в норме, аноды из нержавеющей стали, темп. 15-30°C, 3-5 А/дм², детали становятся серыми!!! Этот серый налет легко снимается в ванне снятия шлама, но раньше такого не было. Подскажите, пожалуйста, в чем причина?

Ответ: 1. Пирофосфатные электролиты меднения могут со временем (при эксплуатации) изменять цвет. Цвет морской волны связан с тем, что в электролите накапливаются пирофосфатные комплексы одновалентной меди, раствор которых имеет зеленоватую окраску. Причиной появления одновалентной меди может быть неудовлетворительная работа медных анодов. Это может происходить при завышенной (более 1,5 А/дм²) анодной плотности тока, и/или по причине плохого качества медных анодов (должна быть марка МО).

Если пескоструйка мокрая, то в ней д.б. обязательно ингибитор коррозии. При отсутствии ингибитора возможны местные коррозионные поражения и, как следствие, медное покрытие будет плохого качества. Если пескоструйка сухая (что вообще-то, запрещено), то перед нанесением гальванических покрытий может быть стоит заменить пескоструйную обработку на дробеструйную, т.к. при применении кварцевого песка его мельчайшие частицы могут включаться в поверхностные слои стальной детали. Естественно, что на этих участках поверхности не происходит осаждения покрытия, которое в конечном счете будет очень пористое или отслаиваться.

2. В электролитах электрохимического обезжиривания применяются ТОЛЬКО стальные аноды из углеродистой стали (Ст3, Ст10...), стальные никелированные (10-20 мкм) аноды или никелевые аноды. Так называемую нержавейку применять нельзя, т.к. происходит селективное растворение легирующих компонентов, прежде всего хрома. Необходимо также учитывать возможное несоответствие хим. и фазового состава нержавеющей стали. Это приводит к переосаждению примесей на катоде (детали). М.б. это связано с изменением химического состава добавки - такое, к сожалению, бывает. Следует также помнить, что сплавы цветных металлов не обезжиривают на аноде.

Профессор Харламов В.И.

Совершенные поверхности наша страсть

Озеро Мэтесон в Новой Зеландии имеет идеальную поверхность. Природа и окружающие горы отражаются в нем один к одному. Совершенство природы является идеальным образцом для подражания при создании наших покрытий.

«Юмикор Электроплатинг» является мировым лидером в создании процессов электролитов и анодов, используемых для облагораживания поверхностей. Будь то ювелирные изделия, автомобильная индустрия или коммуникационные технологии (электроника, печатные платы и т.п.) - мир функциональных покрытий и покрытий благородными металлами предлагает бесконечные возможности.

www.umicore-galvano.com



The world of noble
and functional surfaces



Для нее
- это удобная «молния».

Для нас
- это функциональное покрытие.

Основное назначение металлических покрытий состоит в эстетическом и функциональном совершенствовании поверхностей, на которые они наносятся. «Юмикор Электроплатинг» является мировым лидером в создании процессов и электролитов для технологий финишной обработки поверхностей. Будь то ювелирные изделия, автомобильная индустрия или коммуникационные технологии (электроника, печатные платы и т.п.) - мир функциональных покрытий и покрытий благородными металлами предлагает бесконечные возможности.

www.umicore-galvano.com

Гальванотехника
и обработка поверхности



The world of noble
and functional surfaces

All Plastic CALORPLAST Heat Exchangers Все пластмассовые теплообменники фирмы КАЛОРПЛАСТ



Shell and Tube Heat Exchanger
Жидкостно-жидкостный теплообменник

Immersion Heat Exchanger
Погружной теплообменник

Heat Exchangers for the Galvanic Industry made of PVDF, PP and PE
for Heating and Cooling of all Plating Tank Fluids
Теплообменники для гальванического производства - изготовленные из PVDF, PP или PE,
для подогрева и охлаждения любой жидкости в гальванических ваннах.



CALORPLAST WÄRMETECHNIK GMBH

D-47704 Krefeld · Postfach 100411 · D-47803 Krefeld · Siempelkampstr. 94
Phone 00 49 (21 51) 87 77-0 · Fax 00 49 (21 51) 87 77-33
E-Mail: info@calorplast.de · Internet: www.calorplast.de

Marketing organisation world-wide in A, AUS, CH, E, F, GB, I, JP, NL, ROK and USA.
Please call us for further information

Международная сеть дистрибуторов и дилеров в Австралии, Австрии, Великобритании, Испании,
Италии, Нидерландах, Республике Корея, США, Франции, Швейцарии и Японии.
Позвоните нам для получения дополнительной информации.

ГальваноТехник Лейпциг ГмбХ

вновь в России

Оборудование для всех видов
гальванических процессов



Представительство в Москве
Москва, Перервенский б-р, 8-161
Тел.: + 7 (495) 654 02 56
Моб.: + 7 (968) 794 12 11
E-mail: alex-ferrosan@yandex.ru
www.galvanotechnikleipzig.de

**GALVANO
TECHNIK
LEIPZIG**





Щелочное цинкование

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

Слабокислое цинкование

ЛГ-50 (А,И) **ЛГ-09** (А,Б)

Цианистое цинкование

ДС-3

Осаждение сплавов

Цинкамин-ZF (цинк-железо)

Цинкамин-ZN (цинк-никель)

Никелирование

НХС-1,2,3



Лучшая химия для гальванотехники



ХИМСИНТЕЗ

Пассивирующие концентраты (CrVI-free)
Финишная обработка покрытий

Ирида-ХромТри (А,В,АF,ВF,К)

Ирида-СилХром

Силатек-08 (top-coat)

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



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



Научно-производственное предприятие

«ЭКОМЕТ»

Компания «ЭКОМЕТ» производит и поставляет эффективные блескообразующие добавки и специальные композиции для гальванических производств и химической обработки металлов, а также предлагает к внедрению современные технологии, которые используются многими предприятиями России и стран СНГ. Компания «ЭКОМЕТ» является эксклюзивным представителем в России фирмы **COVENTYA**, которая предлагает составы для гальванических процессов, используемые ведущими мировыми производителями.

Предлагаем технологии и химические компоненты к ним:

- **обезжиривание, травление, совместное обезжиривание-травление**, для всех металлов, в том числе эффективные «холодные» растворы;
- **цинкование**: щелочное, слабокислое, сплавы цинка;
- **пассивация цинка**: радужная, желтая, черная, оливковая, бесцветная (голубая), **пассивация на соединениях хрома (III)**; пассивация без соединений хрома; составы для усиления защитной способности цинковых покрытий с пассивацией;
- **никелирование**: блестящее, матовое, коррозионностойких сталей, химическое;
- **меднение (бесцианидное)**: блестящее, пирофосфатное, для защиты от цементации;
- **оловянирование**: кислое, щелочное, сплав олово-висмут;
- **хромирование**: износостойкое, декоративное, черное;
- **холодное чернение** (черное оксидирование) стали, чугуна, меди;
- **многослойные покрытия**, в том числе по алюминию;
- **обработка алюминиевых сплавов**: обезжиривание-травление (в том числе кислое), хро-матирование, бесхроматное оксидирование под окрашивание, анодирование (в том числе цветное), холодное наполнения анодного оксида, окрашивание анодных пленок, химическая и электрополировка алюминия, матирование, травление и др.;
- **ингибиторы**: для растворов травления стали, для временной консервации деталей;
- **электрофоретические лаковые покрытия** (бесцветные и цветные);
- **покрытия драгметаллами** – бесцианидные электролиты;
- **пассивирование и электрополирование** нержавеющей сталей;
- **фосфатирование** стали и алюминия, пропитка для фосфатных покрытий (вместо масла);
- **подготовка металлов к окраске**, в том числе порошковыми материалами;
- **разработка технологий покрытий и обработки металлов** по заданию заказчика.

Предлагаем следующее оборудование:

- **выпрямители** (промышленные и лабораторные), в том числе выпрямители модульного типа фирмы **KRAFTELEKTRONIK** (Швеция);
- **теплообменники** (погружные и выносные) фирмы **CALORPLAST** (Германия) для нагрева или охлаждения ванн;
- **ячейки Хулла** в полной комплектации;
- **фильтровальные установки и насосы**, картриджи к ним;
- **нагреватели** (ТЭНы) для ванн из различных материалов и терморегуляторы;
- **полипропиленовые ванны, резервуары и небольшие гальванические линии с ручным управлением** собственного изготовления.

Оказываем предприятиям помощь в подборе и заказе нового оборудования для современных технологических процессов. Выполняем работы по созданию новых и модернизации существующих гальванических цехов и участков, очистных сооружений.

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 31, ИФХЭ РАН, «ЭКОМЕТ»

Телефоны/факсы: (495)955-45-54, 954-86-61, 955-40-33 (офис), 545-58-56 (склад)

Мобильные телефоны: (495) 790-82-63 (группа технологов), 8-903-758-28-90 (офис)

Http:// www.ecomet.ru, E-Mail: info@ecomet.ru



Открытое акционерное общество
"Тамбовгальванотехника имени С.И. Лившица"

392030, РФ, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 21.

Тел./факс: 8(4752)53-25-03 (приемная);

Тел.: 8(4752)53-70-03, 53-18-89;

Факс: 8(4752)45-04-15;

E-mail: market@tagat.ru; office@tagat.ru; <http://tagat.pф>; <http://www.tagat.ru>

Открытое акционерное общество «Тамбовгальванотехника» имени С.И. Лившица основано в 1941 году, с 1961 работает в области гальванопроизводства и по сегодняшний день является единственным в стране специализированным предприятием по проектированию и изготовлению автоматических и механизированных линий, а также другого оборудования для нанесения гальванических, химических и анодизационных покрытий.

За время работы специалистами завода спроектировано, изготовлено и внедрено на предприятиях страны и за рубежом более 8000 гальванических линий. Кроме того, на предприятии выпускаются очистные сооружения для гальваностоков, системы защиты атмосферы гальванических цехов (специальные защитные камеры с вентиляционной системой) и очистки вентиляционных выбросов, позволяющие комплексно решать вопросы, связанные с сохранением экологической безопасности среды, экономией дорогостоящих материалов и водных ресурсов. Также ОАО «Тамбовгальванотехника» имени С.И. Лившица изготавливает воздуховоды для приточной и вытяжной вентиляции из различного материала (полипропилен, нержавеющая сталь, оцинкованная сталь) и различного сечения, фильтры волокнистые разной производительности для санитарной очистки аспирационного воздуха отходящего от гальванических ванн и дополнительно доукомплектовать их емкостью для гидрозатора.

За период своей деятельности при проектировании гальванического оборудования получено 84 авторских свидетельства на изобретения, 3 патента на изобретения и 6 свидетельств на промышленные образцы.

Сегодня любое изделие проектируется, изготавливается и сдается заказчику под его конкретные технические условия.

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

1. Линии автооператорные автоматические и механизированные.

2. Линии кареточные овальные подвесочные, конвейерного типа.

3. Системы управления. Режим работы – ручной, механизированный автоматический. Управление автооператорами, плавный разгон и торможение. Контроль температуры, уровня концентрации раствора в ваннах, управление выпрямителями, световая и звуковая сигнализации.

4. Ванны для подготовки поверхности и нанесения покрытий. В зависимости от требований процесса ванны оборудуются кожухами вентиляции, барботерами, элементами нагрева или охлаждения, токоподводящими элементами, крышками, механизмами качания штанг. В зависимости от агрессивности раствора ванны изготавливаются из сталей углеродистых или нержавеющей, титана, полипропилена, полиэтилена, футеруются поливинилхлоридным пластикатом, фторопластом.

5. Установка хромирования длинномерных штоков УГ-4. Размер штока: диаметр – 80-100 мм; длина – 2500-10000 мм. Производительность до 1000 шт./год. Конструкция запатентована.

6. Комплексы для очистки сточных вод (КОС) гальванического производства базируются на следующих методах очистки: реагентный, электрокоагуляционный, ионообменный, сорбционный, электрофлотационный. Данные методы очистки применяются в зависимости от требуемой производительности комплекса, необходимостью замкнутого или частичного водооборота, исходных концентраций загрязняющих компонентов в стоках, требований региональных природоохранных организаций по ПДК загрязняющих компонентов в очищенной воде при сбросе её в канализацию, и согласно другим требованиям заказчика.

- модуль доочистки; - вакуум-фильтр барабанного типа; - фильтр-пресс.

7. Средства малой механизации:

- ванны колокольные ВК-5, 10, 20, 40М. Объем колокола – 5, 10, 20, 40 литров; - установка барабанная УПН-3 для покрытия мелких деталей насыпью. Загрузка в барабан: по массе – 40 кг; по поверхности – 6 м²; - колокол наливной КН-6, 12 объем колокола – 6, 12 дм³;

8. Автооператоры подвесные, порталные и консольные грузоподъемностью от 50 – 1000 кг;

9. Барабаны для нанесения гальванических и химических покрытий различных типоразмеров и перфорацией из полипропилена, нержавеющей стали.

10. Барабан переносной БП-2 объем – 2,3 дм³. загрузка – до 2,5 кг.

11. Корзины титановые для анодов различных типоразмеров и перфорацией.

12. Сушильные камеры с интенсивным процессом сушки, с осциллирующим барабаном для сушки мелких деталей насыпью, а также сушильные камеры и сушильные шкафы по заданию заказчика.

13. Фильтровальные установки для фильтрации серноокислых медных и никелевых, кислых (кроме хромовокислых), щелочных, аммиачных и цианистых электролитов от механических загрязнений.

14. Насосы химстойкие для перекачивания серноокислых медных и никелевых, кислых (кроме хромовокислых), щелочных, аммиачных, цианистых и нейтральных растворов.

15. Запасные части для различных узлов гальванического оборудования.



ТЕХНОЛОГИИ И ХИМИКАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

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



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



ТЕПЛОЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ

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



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



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

УДК 544.654.2+544.022+544.653

Покрyтия сплавами Ni–Co и Ni–Co–B: электроосаждение, структура и свойства

Бекиш Ю.Н., Цыбульская Л.С., Позняк С.К., Гаевская Т.В.

Ключевые слова: покрытия Ni–Co; покрытия Ni–Co–B; электрохимическое осаждение; структура; микротвердость; износостойкость; коррозионная стойкость

Изучены структура и свойства двойных сплавов Ni–Co, электрохимически осажденных из электролита Уоттса, с целью выявления оптимального по физико-механическим свойствам состава покрытия. Основываясь на составе раствора, из которого формируются наиболее твердые покрытия Ni–Co (30 ат.-%*), был предложен электролит для осаждения тройных сплавов Ni–Co–B с содержанием кобальта от 27 до 10% и содержанием бора 4÷20%. Показано, что сплавы Ni–Co–B (4÷6%) имеют кристаллическую решетку никеля с большим количеством дефектов; при концентрации бора 8% формируются аморфно-кристаллические, а при 20% – аморфные покрытия. Наибольшими значениями микротвердости, износостойкости, а также коррозионной стойкости после 500 часов выдержки в 3,5% растворе NaCl характеризуются покрытия Ni–Co–B с аморфной структурой.

Ni–Co and Ni–Co–B Alloy Coatings: Electrodeposition, Structure and Properties

Bekish Yu.N., Tsybulskaya L.S., Poznyak S.K., Gaevskaya T.V.

Key words: Ni-Co coatings; Ni-Co-B coatings; electrodeposition; structure; microhardness; wear resistance; corrosion resistance

Binary Ni-Co (10-94 at.%) (Fig.1), a hard solution of Co in a cubic Ni lattice (10-53 at.% Co), or hard solution of Ni in α -Co (78-94 at.% Co) were obtained from Watts bath (Fig.2.3). Maximum hardness show coatings containing 30 at.% Co (Fig.4). Using as a base the Ni-Co bath which gives most hard coatings a new formulation was proposed for the deposition of Ni-Co-B coatings containing 10-27 at.% Co and 4-20 at.% B (Table 1). $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ was used as a boron-dopant component of the bath. Ni-Co-B alloys (4-6 at.%) were shown to possess imperfect crystal lattice of Ni; at boron content 8 at.% amorphous-crystalline coatings are formed which change to amorphous at 20% at. of B (Fig.5). Coatings surface is smoothened at higher boron content. Boron content also is influencing strongly mechanical and corrosion characteristics of the coatings. Most hard and wear-resistant coatings are amorphous ones Ni-Co-B (20 at.%) (Table 2). Protective properties of such coatings in an aggressive chloride-containing media is also very high (Fig.7). While during the initial stages of immersion testing Ni-Co-B coatings demonstrate higher corrosion activity, a film formed on the surface which contains corrosion products with specific nano-structure is steadily retarding the action of corrosion media on the metal and leads to a gradual reduction of their corrosive activity.

Введение

Сплавы Ni–B успешно используются в современной электронной промышленности в качестве твердых износостойких покрытий с низким переходным сопротивлением, хорошей способностью к пайке и к ультразвуковой сварке. Свойства

этих сплавов в значительной степени определяются их кристаллической структурой, которая, в свою очередь, зависит от количества соосажденного бора. С целью расширения областей применения бинарных сплавов создают тройные сплавы, физико-механические и химические свойства которых, как правило, превосходят свойства двойных сплавов. В частности, чтобы придать

* Здесь и далее все проценты % атомные

покрытиям на основе никеля более высокую жаростойкость и микротвердость, целесообразно вводить кобальт [1, 2].

Электрохимическое осаждение и структура сплавов Ni-Co достаточно хорошо изучены [3–9]. Известно, что сплавы Ni-Co формируются в виде твердых растворов во всей области концентраций и могут быть легко получены методом электроосаждения из таких водных растворов, как хлоридный [4, 10], сульфаматный [3, 10] и электролит Уоттса [6, 10]. По экономическим, экологическим и технологическим (температура и скорость осаждения, выход по току) характеристикам наибольшее распространение получил электролит Уоттса. Поскольку структура и свойства покрытий зависят от состава электролита, имеющиеся в литературе экспериментальные данные, касающиеся структуры и свойств сплавов Ni-Co одинакового состава, разрознены и противоречивы. Неоспоримым фактом является то, что электроосаждение сплавов Ni-Co независимо от используемого электролита принадлежит к аномальному типу соосаждения, при котором менее благородный металл (Co) восстанавливается предпочтительнее, чем более благородный (Ni). Объясняют такое аномальное соосаждение никеля и кобальта изменением pH приэлектродного слоя электролита и конкурентной адсорбцией, допотенциальным осаждением и быстрой кинетикой восстановления высокоспиновых комплексов Co(II) [3, 11–14].

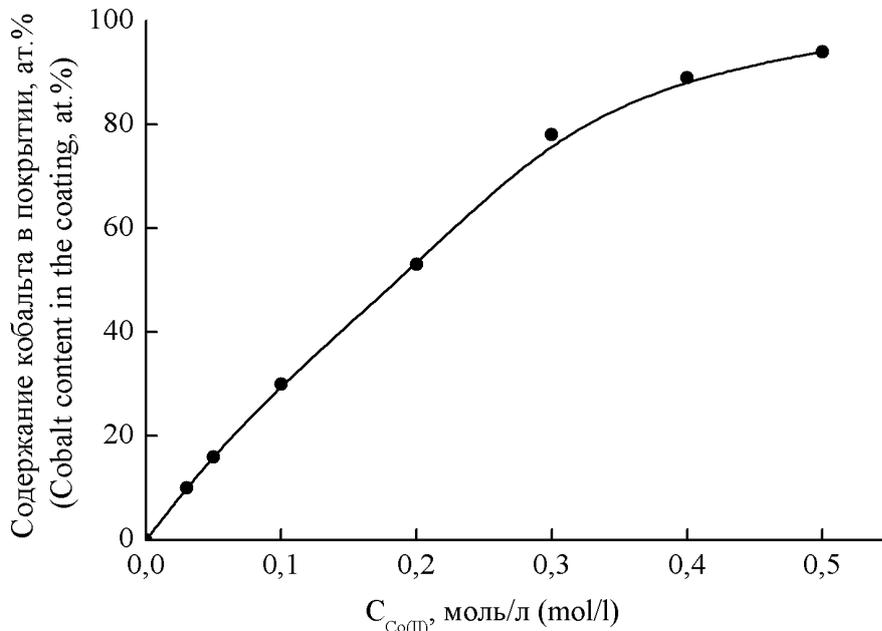


Рис. 1. Зависимость содержания кобальта в покрытиях Ni-Co от концентрации ионов Co(II) в электролите.

Fig. 1. Dependence of the cobalt content in Ni-Co coatings on Co(II) ion concentration in the bath

По сравнению с двойными сплавами Ni-Co тройные сплавы Ni-Co-V менее изучены. Основная информация касается аморфных сплавов Ni-Co-V, полученных химическим осаждением, их активности в качестве катализатора реакции гидрирования, а также изучения их структурно-фазовых превращений и магнитных характеристик [15–21]. В работе [22] была предпринята попытка электроосаждения тройного сплава Ni-Co-V из электролита Уоттса с добавкой диметиламин-борана в качестве борсодержащего компонента. Однако авторам не удалось получить сплавы, представляющие собой твердые растворы как в случае Ni-Co.

Цель настоящей работы состояла в получении тройных сплавов Ni-Co-V методом электроосаждения из электролита Уоттса, а также в изучении их химического состава, структуры, морфологии поверхности, физико-механических и коррозионно-химических свойств. Для сопоставления были также изучены структура и свойства сплавов Ni-Co, полученных из того же электролита без борсодержащего компонента.

Методика эксперимента

Покрытия Ni-Co и Ni-Co-V были получены методом электроосаждения на медные подложки из электролита состава, моль/л (г/л): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,3±0,7 (85±200); $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 0,17 (40); $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ 0,03±0,5 (7±120); Na_2SO_4 0,21 (30); H_3BO_3 0,48 (30); pH 4, при постоянной плотности тока i_k 2 А/дм² в термостатируемой ячейке (30 °С) без перемешивания электролита (суммарная концентрация Ni(II) и Co(II) в растворе поддерживалась на уровне 1 моль/л) [24]. В качестве борсодержащего соединения использовали декагидро-кклозо-декаборат натрия ($Na_2B_{10}H_{10}$). Содержание никеля и кобальта в покрытии определяли рентгенофлуоресцентным методом, бора – потенциометрическим титрованием [23]. Структуру и фазовый состав покрытий изучали рентгенодифракционным методом на дифрактометре HZG-4A (Carl Ceiss, JENA) с использованием монохро-

матизированного $\text{Co K}\alpha$ -излучения. Морфологию поверхности покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420. Импедансные измерения проводили непосредственно в трехэлектродной ячейке для иммерсионного тестирования, включающей вспомогательный платиновый электрод, насыщенный каломельный электрод сравнения и горизонтально расположенный катод площадью 3 см^2 . Ячейку помещали в клетку Фарадея для снижения влияния внешних электромагнитных полей на измерения. Импедансные измерения выполнены с использованием потенциостата-гальваностата Gamry G 750 в диапазоне частот $5 \cdot 10^4 \div 3 \cdot 10^{-3} \text{ Гц}$ с шагом семь точек на каждую декаду. Все импедансные спектры получены при потенциале, соответствующем потенциалу разомкнутой цепи, при использовании внешнего синусоидального возмущения с амплитудой 10 мВ. Микротвердость покрытий измеряли на приборе GVN-3 при нагрузке 1 Н. Триботехнические испытания образцов покрытий проводили на автоматизированном трибометре АТВП.

Результаты и их обсуждение Сплавы Ni–Co

Скорость осаждения сплавов Ni–Co составляла $24 \pm 1 \text{ мкм/ч}$ при плотности тока 2 А/дм^2 . С ростом концентрации соли кобальта в электролите от 0,03 до 0,5 моль/л (от 7 до 120 г/л) содержание кобальта в покрытии увеличивалось от 10 до 94% (рис. 1).

Рентгенофазовый анализ показал, что сплавы Ni–Co, содержащие 10–53% кобальта, представляют собой твердый раствор кобальта в никеле и имеют кубическую гранцентрированную решетку никеля (рис. 2). Увеличение содержания кобальта в сплаве от 10 до 30% не приводит к изменению положения и относительной интенсивности наблюдаемых рефлексов. С увеличением содержания кобальта от 30 до 53% относительная интенсивность рефлексов Ni 111, Ni 220 и Ni 311 повышается, а рефлекса Ni 200 – уменьшается. Сплавы, содержащие 78–94% кобальта, имеют гексагональную плотнейшую упаковку α -Co (рис. 2). С увеличением содержания кобальта появляются рефлексы α -Co 101 и 201, интенсивность рефлекса 100 повышается, а 110 уменьшается (рис. 2).

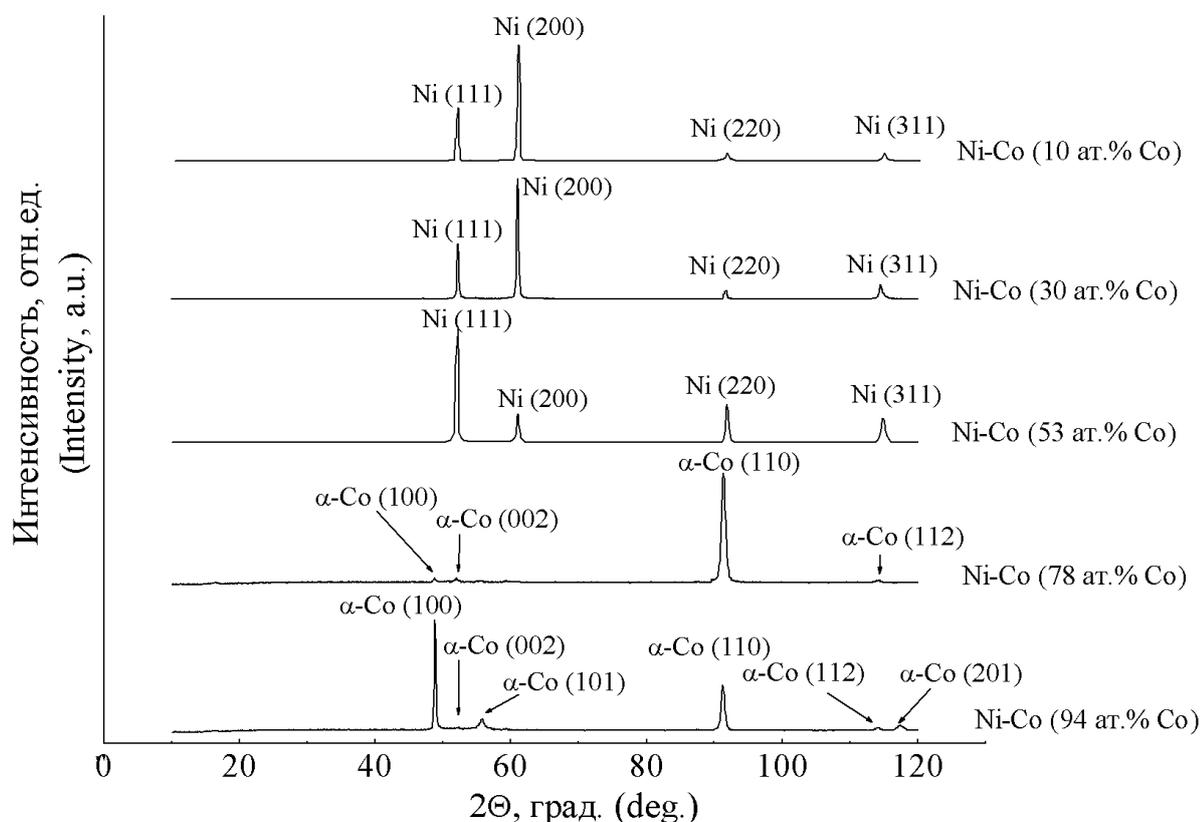


Рис.2. Рентгенограммы покрытий Ni–Co с различным содержанием кобальта в сплаве.
Fig.2. X-ray diffraction patterns of Ni–Co coatings with different cobalt content in the alloy

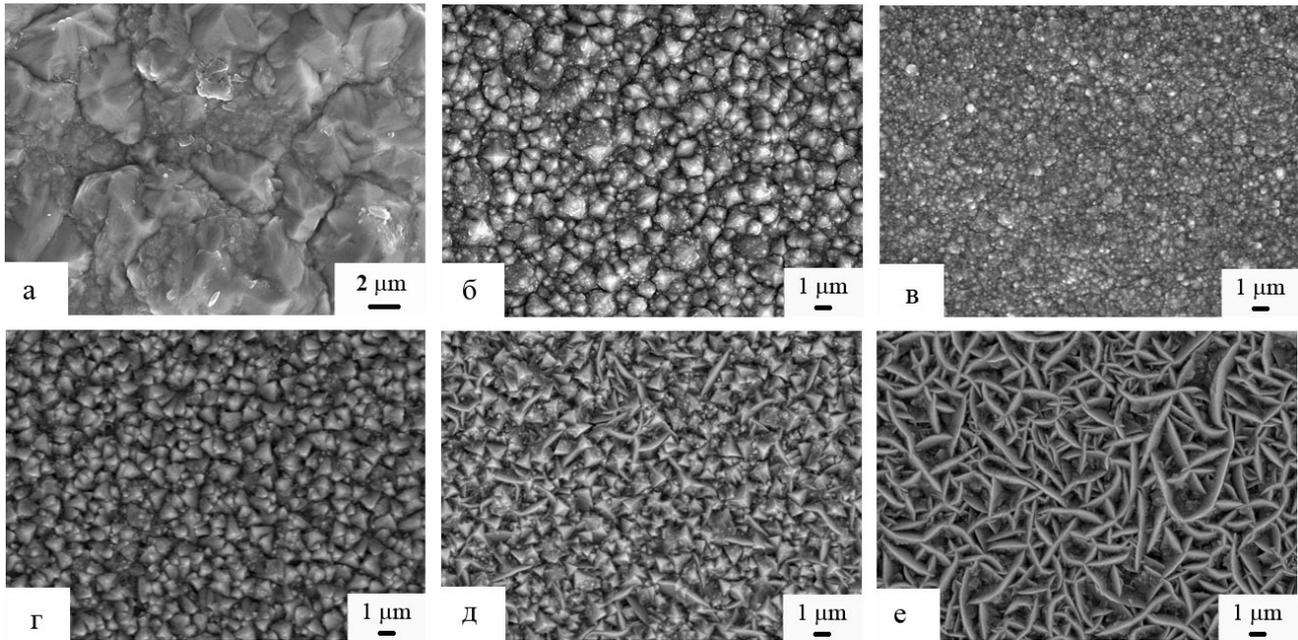


Рис.3. СЭМ-микрофотографии поверхности покрытий Ni–Co с различным содержанием кобальта (%):
а. – 0; б. – 30; в. – 53; г. – 78; д. – 89; е. – 94.

Fig.3. SEM micrographs of the surface of Ni–Co coatings with different cobalt content (%):
а. – 0; б. – 30; в. – 53; г. – 78; д. – 89; е. – 94.

На поверхности никеля, осажденного из электролита Уоттса в отсутствие Co(II), наблюдаются полиэдрические кристаллиты размером $4\div 7$ мкм (рис. 3а). Включение $10\div 30\%$ кобальта приводит к уменьшению размеров кристаллитов до $0,5\div 2$ мкм, сглаживанию углов полиэдров и формированию более плотных осадков (рис. 3б). Повышение содержания кобальта в сплаве до 53% ведет к дальнейшему измельчению поверхностных кристаллитов (рис. 3в). Поверхность сплава, содержащего 78% кобальта и имеющего структу-

ру α -Co, состоит из пирамидальных кристаллитов размером $0,5\div 1$ мкм (рис. 3г). С повышением содержания кобальта до 89% ребра кристаллитов, выступающие над поверхностью, удлиняются до размеров $1\div 4$ мкм (рис. 3д). Морфология поверхности сплава Ni–Co, содержащего 94% кобальта, подобна чистому кобальту и представляет собой иглоподобные кристаллиты (рис. 3е).

Наибольшей микротвердостью (3200 МПа) характеризуется покрытие Ni–Co, имеющее структуру никеля и содержащее 30% кобальта

Табл. 1. Зависимость содержания никеля, кобальта и бора в сплавах Ni–Co–В от концентрации декагидро-кклозо-декабората натрия в электролите

Table 1. Dependence of the content of nickel, cobalt and boron in Ni–Co–В coatings on $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ concentration in the bath

№ п/п	Концентрация $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ concentration		Содержание компонентов в сплаве, % Element content in the alloy, %		
	моль/л mol/l	г/л g/l	никель nickel	кобальт cobalt	бор boron
1	0	0	70	30	0
2	$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,05	69	27	4
3	$1,3 \cdot 10^{-3}$	0,2	72	22	6
4	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,5	72	20	8
5	$6,0 \cdot 10^{-3}$	1,0	73	16	11
6	0,03	5,0	70	13	17
7	0,06	10,0	71	10	19
8	0,1	16,0	69	10	20



Рис.4. Зависимость микротвердости покрытий Ni-Co от содержания кобальта в сплаве.

Fig.4. Dependence of the microhardness of Ni-Co coatings on cobalt content in the alloys

(рис 4). Полученные результаты в целом согласуются с наблюдениями авторов работ [3,5], которые установили, что наибольшими микротвердостью и коррозионной стойкостью обладают сплавы Ni-Co, содержащие 20-40% кобальта. Состав электролита, из которого были осаждены покрытия Ni-Co с содержанием кобальта ~30% (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 200; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 40; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 30; H_3BO_3 30; Na_2SO_4 30 был взят за основу при разра-

ботке электролита для осаждения тройных сплавов Ni-Co-B.

Сплавы Ni-Co-B

Введение декагидро-клого-декабората натрия (ДКД) в вышеуказанный электролит приводит к соосаждению бора с никелем и кобальтом. С увеличением концентрации (ДКД) от $3 \cdot 10^{-4}$ до 0,1 моль/л (от 0,05 до 16,0 г/л) содержание бора в покрытии возрастает от 4 до 20%. Одновременно содержание кобальта уменьшается от 27 до 10%, а содержание никеля колеблется в пределах 69-73% (табл. 1). Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение борсодержащего компонента в электролит оказывает заметное влияние на процесс аномального соосаждения никеля с кобальтом. Скорость осаждения тройного сплава составляет 25 ± 1 мкм/ч при плотности тока $\text{H } 2 \text{ A/дм}^2$.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что покрытия Ni-Co-B имеют кубическую гранцентрированную решетку никеля. Преимущественным направлением роста кристаллитов является [111], в отличие от Ni-Co, преимущественным направлением роста которого является [100]. С увеличением содержания бора от 4 до 6-8% происходит уширение наблюдаемых рефлексов, что может быть связано либо с уменьшением размеров кристаллитов, либо с увеличением

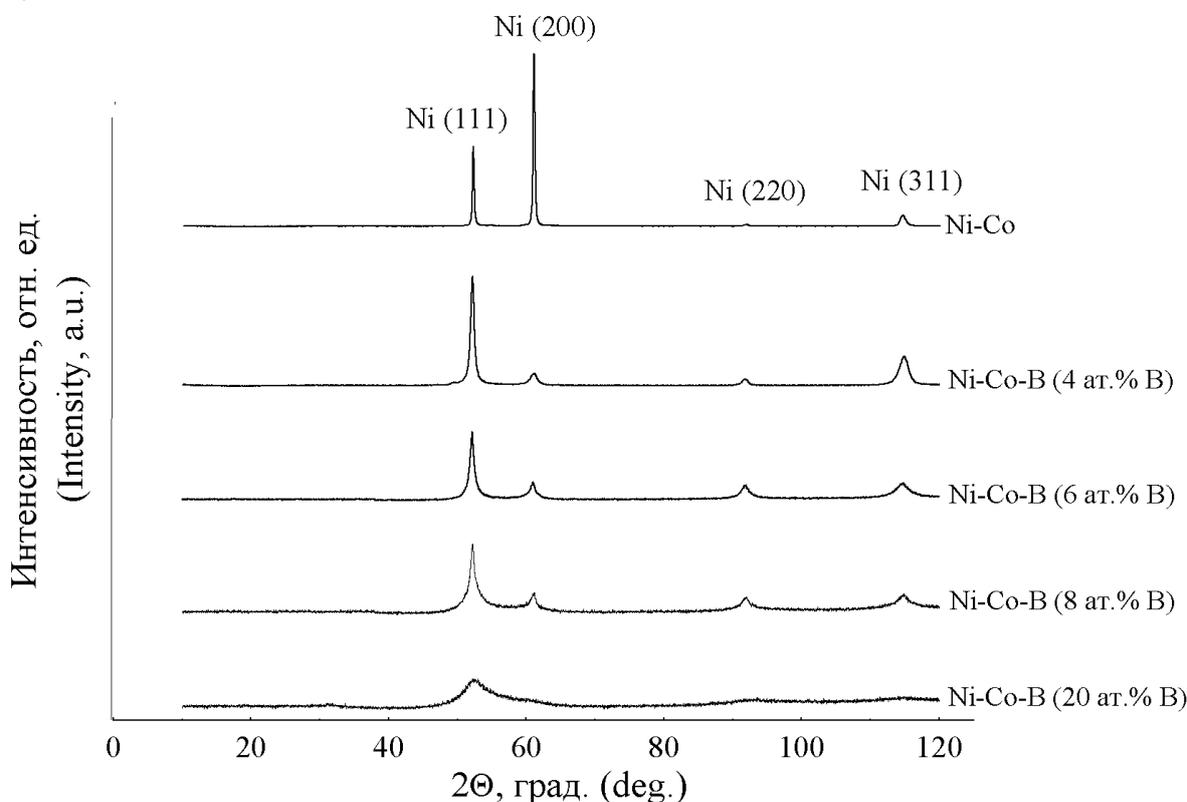


Рис.5. Рентгенограммы покрытий Ni-Co и Ni-Co-B с различным содержанием бора.
Fig.5. X-ray diffraction patterns of Ni-Co and Ni-Co-B coatings with different boron content

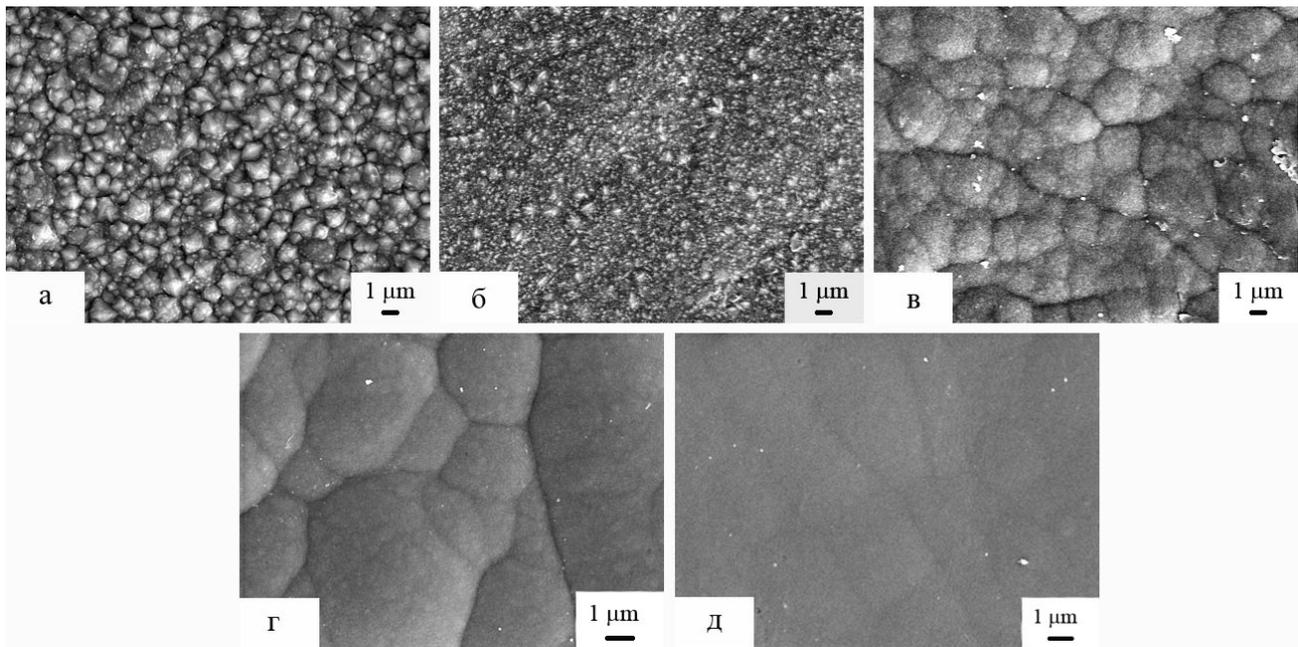


Рис.6. СЭМ-микрофотографии поверхности покрытий Ni–Co (а) и Ni–Co–В с различным содержанием бора (%): б. – 4; в. – 6; г. – 8; д. – 20.

Fig.6. SEM micrographs of the surface of Ni–Co coating (а) and Ni–Co–В coatings with different boron content (%): б. – 4; в. – 6; г. – 8; д. – 20

дефектности кристаллической решетки покрытий. В пользу второго предположения свидетельствует тот факт, что величина физического уширения рефлексов пропорциональна тангенсу угла рассеяния ($\beta \sim \text{tg}\Theta$). Это указывает на присутствие в покрытии дальнедействующих полей атомных смещений, связанных с дефектами кристаллической решетки (дислокациями, вакансиями, примесными атомами) [25, 26]. На дифрактограмме покрытия Ni–Co–В(8%), на фоне основных рефлексов в интервале углов $2\Theta = 45\text{--}65$ град. наблюдается появление размытого максимума-«галло», характерного для аморфных покрытий (рис. 5). Это свидетельствует об образовании двухфазной системы, состоящей из кристаллической фазы на основе решетки никеля и аморфной фазы. На рентгенограмме покрытия, содержащего 20% бора, регистрируется лишь размытый дифракционный максимум, характерный для аморфных материалов. Включение бора в покрытие Ni–Co и увеличение его концентрации приводит к существенному изменению морфологии поверхности: исчезают явно выраженные элементы кристаллической структуры, поверхность становится более гладкой (рис. 6).

Зависимости микротвердости и износостойкости от состава покрытий Ni–Co–В приведены в таблице 2. При анализе этих результатов следует учитывать, что включение бора в покрытия одновременно приводит к некоторому снижению содержания в них кобальта. Для сплавов Ni–Co, как

отмечалось выше, уменьшение концентрации кобальта от 30 до 10% приводит к незначительному снижению микротвердости. Но легирование сплавов бором заметно повышает микротвердость покрытий (табл. 2), несмотря на одновременное снижение концентрации в них кобальта. Наряду с увеличением микротвердости с ростом содержания бора от 4 до 20% в сплаве наблюдается также и существенное снижение интенсивности весового изнашивания (в 10–100 раз). Изменение этих характеристик с ростом концентрации бора носит немонотонный характер. Для аморфно-кристаллических покрытий, содержащих ~8% бора, наблюдается некоторое снижение микротвердости и увеличение интенсивности изнашивания. Аналогичный эффект наблюдался ранее для сплавов Ni–В и был связан с тем, что в процессе фрикционного взаимодействия в сплавах с метастабильной аморфно-кристаллической структурой происходит механическая кристаллизация локальных участков, приводящая к ускоренному изнашиванию покрытия [24].

Для изучения коррозионной стойкости покрытий Ni–Co–В были проведены длительные иммерсионные испытания в 3,5% растворе NaCl с периодическим измерением спектров импеданса для оценки скорости коррозии образцов. Импедансные диаграммы Найквиста имеют форму слабо искаженного полукруга, а на диаграммах Боде наблюдается один релаксационный процесс в частотном диапазоне ($5 \cdot 10^4 \div 3 \cdot 10^{-3}$ Гц),

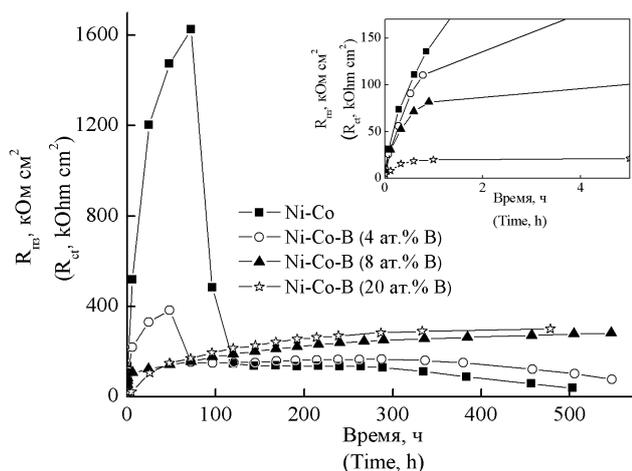


Рис.7. Изменение сопротивления переноса заряда, рассчитанного из спектров импеданса, от времени выдерживания покрытий Ni-Co и Ni-Co-B в 3,5% растворе NaCl.

Fig.7. Time evolution of the calculated charge transfer of Ni-Co and Ni-Co-B coatings during the immersion in 3,5% NaCl solution

свидетельствующий о том, что лимитирующей стадией коррозионного процесса является перенос заряда. Простая эквивалентная схема, состоящая из сопротивления раствора, подключенного последовательно с параллельно соединенными емкостью двойного слоя и сопротивлением переноса заряда, была использована для интерпретации импедансных спектров. Зависимость рассчитанного из эквивалентной схемы сопротивления переноса заряда ($R_{пз}$) от времени выдерживания покрытия в хлоридсодержащем растворе приведена на рисунке 7. Как сплавы Ni-Co, так и тройные сплавы Ni-Co-B сразу после погружения в хлоридсодержащий раствор демонстрируют сравнительно низкое поляризационное сопротивление ($4 \div 11 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$). В первые часы иммерсионного тестирования величина $R_{пз}$ резко возрастает для покрытий Ni-Co и Ni-Co-B ($4 \div 8\%$)

и слабо меняется для аморфных покрытий (рис. 7). Такой начальный рост сопротивления переноса заряда для образцов с низким содержанием бора может быть связан с формированием плотной оксидной пассивирующей пленки на поверхности сплава. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии показало, что морфология поверхности покрытий Ni-Co и Ni-Co-B (4%) заметно не меняется в процессе коррозионных испытаний, указывая на то, что образующаяся пассивирующая пленка очень тонкая (рис. 8а). Эволюция $R_{пз}$ при дальнейшем увеличении продолжительности иммерсионного тестирования зависит в значительной степени от состава тестируемых покрытий. Так, для сплавов Ni-Co и Ni-Co-B (4%) величина $R_{пз}$ продолжает возрастать до высоких значений ($1600 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ для Ni-Co и $400 \text{ кОм} \cdot \text{см}^2$ для Ni-Co-B (4%)), а затем резко падает после ~ 70 часов выдерживания в агрессивной среде для Ni-Co и после ~ 50 часов – для Ni-Co-B (4%) (рис. 7). Такое резкое падение $R_{пз}$ для этих покрытий, по-видимому, связано с образованием крупных коррозионных питтингов на их поверхности вследствие проникновения коррозионно-активных хлорид-ионов из раствора к медной подложке по межкристаллитным границам или микропорам (микродефектам) и инициирования коррозионного процесса, промотируемого наличием гальванопары Cu/Co-Ni (Cu/Co-Ni-B). После резкого снижения величина $R_{пз}$ некоторое время заметно не меняется, а затем начинает плавно снижаться после ~ 300 часов тестирования (рис. 7).

Иное поведение наблюдается для покрытий Ni-Co-B с более высоким содержанием бора ($8 \div 20\%$). Хотя в первые часы коррозионного тестирования эти покрытия демонстрируют более высокую коррозионную активность, с увеличением времени выдерживания образцов в агрессивной среде сопротивление переноса заряда плавно возрастает и после ~ 120 часов уже превышает значения $R_{пз}$, наблюдающиеся для покрытий Ni-Co и

Табл.2. Микротвердость (H_{μ}) и интенсивность весового изнашивания (I_q) покрытий Ni-Co и Ni-Co-B

Table 2. Microhardness (H_{μ}) and wear rate (I_q) of the Ni-Co and Ni-Co-B coatings

Содержание компонентов в сплаве, % Element content in the alloy, %			H_{μ} , МПа MPa	I_q , мкг/м mkg/m
никель nickel	кобальт cobalt	бор boron		
70	30	0	3200	715
69	27	4	5100	73
72	22	6	8300	5
72	20	8	7100	15
69	10	20	8600	4-5

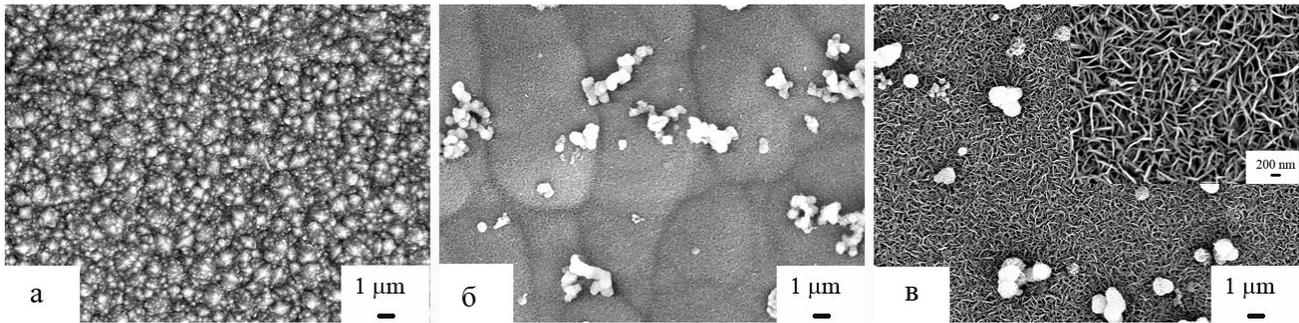


Рис.8. СЭМ-микрофотографии поверхности покрытий Ni–Co (а) и Ni–Co–В с содержанием бора 8 (б) и 20% (в) после иммерсионных испытаний в растворе 3,5% NaCl в течение 500 часов.

Fig.8. SEM micrographs of the surface of Ni–Co coating (а) and Ni–Co–В coatings with boron content of 8% (б) and 20% (в) after keeping in 3,5% NaCl solution for 500 h

Ni–Co–В (4%) (рис. 7). СЭМ-исследование образцов Ni–Co–В с высоким содержанием бора после коррозионных испытаний показало наличие на их поверхности пленки продуктов коррозии со специфической наноструктурой (рис. 8б, 8г). Крупные очаги коррозии на таких покрытиях практически отсутствовали. Формирующаяся пленка продуктов коррозии вероятно затрудняет проникновение к поверхности сплава агрессивных частиц электролита и обуславливает постепенное снижение их коррозионной активности в процессе длительных иммерсионных испытаний.

Таким образом, результаты импедансометрических исследований, проведенных в процессе коррозионного тестирования образцов в водной хлоридсодержащей среде, свидетельствуют о более высокой защитной способности покрытий Ni–Co–В с высоким содержанием бора (8÷20%) по сравнению с низкодопированными (4%В) и недопированными бором покрытиями. Обусловлена она, по-видимому, более плотной (малодефектной) нанокристаллической структурой таких покрытий по сравнению с крупнокристаллическими низкодопированными и недопированными бором покрытиями.

Выводы

1. Покрытия Ni–Co с содержанием кобальта в сплаве от 10 до 94% получены при электроосаждении из электролита Уоттса. После введения в такой электролит декагидро-клого-декабората натрия осаждаются тройные сплавы Ni–Co–В с содержанием бора 4÷20%, кобальта 27÷10%, никеля 69÷72%.

2. Установлено, что покрытия Ni–Co и Ni–Co–В представляют собой твердый раствор кобальта или кобальта и бора в никеле и имеют кубическую гранецентрированную решетку никеля. Покрытия Ni–Co–В(4÷6%) имеют кристаллическую структуру с большим количеством дефектов кристаллической решетки; при 8% бора – аморфно-кристаллическую, при 20 % бора – аморф-

ную структуру. С увеличением содержания бора в сплаве изменяется морфология поверхности покрытий: исчезают ярко выраженные элементы кристаллической структуры, поверхность становится более гладкой.

3. Наибольшими значениями микротвердости (8600 МПа) и износостойкости (интенсивность весового изнашивания 4÷5 мкг/м) характеризуются аморфные покрытия Ni–Co–В.

4. Коррозионно-химическое тестирование покрытий Ni–Co и Ni–Co–В в 3,5% растворе NaCl показало, что защитная способность тройных сплавов с высоким содержанием бора (8÷20%) превышает защитную способность тройных сплавов с низким содержанием бора (4%) и сплавов Ni–Co.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Республиканского Фонда Фундаментальных Исследований, проект X11М-041.

Список литературы

1. Перельман Ф.М., Зворыкин А.Я. Кобальт и никель. – М.: Наука, 1975. – 215 с.
2. Садаков Г.А. Гальванопластика: справочное пособие. – 2-е изд. – М.: Машиностроение, 2004. – С. 160–179.
3. Golodnitsky D., Rosenberg Yu., Ulis A. The role of anion additives in the electrodeposition of nickel–cobalt alloys from sulfamate electrolyte // *Electrochim. Acta.* – 2002. – Vol. 47. – P. 2707–2714.
4. Gomez E., Ramirez J., Valles E. Electrodeposition of Co–Ni alloys // *J. Appl. Electrochem.* – 1998. – Vol. 28. – P. 71–79.
5. Srivastava M., Selvi V.E., Grips V.K.W., Rajam K.S. Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel–cobalt alloy coatings // *Surf. Coating. Tech.* – 2006. – Vol. 201. – P. 3051–3060.
6. Tian L., Xu J., Xiao S. The influence of pH and bath composition on the properties of Ni–Co coatings synthesized by electrodeposition // *Vacuum.* – 2011. – Vol. 86. – P. 27–33.

7. Lupi C., Dell'Era A., Pasquali M., Imperatori P. Composition, morphology, structural aspects and electrochemical properties of Ni-Co alloy coatings // *Surf. Coat. Technol.* – 2011. – Vol. 205. – P. 5394–5399.
8. Fan C., Piron D.L. Study of anomalous nickel-cobalt electrodeposition with different electrolytes and current densities // *Electrochim. Acta.* – 1996. – Vol. 41. – P. 1713–1719.
9. Hibbard G.D., Aust K.T., Erb U. Thermal stability of electrodeposited nanocrystalline Ni-Co alloys // *Mater. Sci. Eng.: A.* – 2006. – Vol. 433. – P. 195–202.
10. Hansal W.E.G., Tury B., Halmdienst M., Varsanyi M.L., Kautek W. Pulse revers plating of Ni-Co alloys: Deposition kinetics of Watts, sulfamate and chloride electrolytes // *Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 52. – P. 1145–1151.
11. Saaki K.Y., Talbot J.B. Electrodeposition of binary Iron-group alloys // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – Vol. 142. – P. 775–782.
12. Matlosz M. Competitive adsorption effects in the electrodeposition of iron-nickel alloys // *J. Electrochem. Soc.* – 1993. – Vol. 140. – P. 2272–2279.
13. Zech N., Podlaha E.J., Landolt D. Anomalous codeposition of iron group metals: I. Experimental results // *J. Electrochem. Soc.* – 1999. – Vol. 146. – P. 2886–2891.
14. Dahms H., Croll I.M. The anomalous codeposition of iron-nickel alloys // *J. Electrochem. Soc.* – 1965. – Vol. 112. – P. 771–775.
15. Sankara Narayanan T.S.N., Stephan A., Guruskanthan S. Electroless Ni-Co-B ternary alloy deposits: preparation and characteristics // *Surf. Coat. Technol.* – 2004. – Vol. 179. – P. 56–62.
16. Vargas J., Ramos C., Zysler R.D., Romero H. Annealing effects on the magnetization of Co-Ni-B amorphous nanoparticles // *Physica B.* – 2002. – Vol. 320. P. – 178–180.
17. Zysler R.D., Romero H., Ramos C.A., Biasi E.D., Fiorani D. Evidence of large surface effects in Co-Ni-B amorphous nanoparticles // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – Vol. 266. – P. 233–242.
18. Wang H., Yu Z., Chen H., Yang J., Deng J. High activity ultrafine Ni-Co-B amorphous alloy powder for the hydrogenation of benzene // *Appl. Catal. Gen.* – 1995. – Vol. 129. – P. L143–L149.
19. Yu Z.-B., Qiao M.-H., Li H.-X., Deng J.-F. Preparation of amorphous Ni-Co-B alloys and the effect of cobalt on their hydrogenation activity // *Appl. Catal. Gen.* – 1997. – Vol. 163. – P. – 1–13.
20. Li H., Wu Y., Zhang J., Dai W., Qiao M. Liquid phase acetonitrile hydrogenation to ethylamine over a highly active and selective Ni-Co-B amorphous alloy catalyst // *Appl. Catal. Gen.* – 2004. – Vol. 275. – P. 199–206.
21. Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В. Электрохимическое осаждение сплавов никель-кобальт-бор // Свиридовские чтения: сб.ст. – Вып.2. – Мн.: БГУ, 2005. – С. 77–82.
22. Campillo B., Sebastian P.J., Gamboa S.A., Albarran J.L., Caballero L.X. Electrodeposited Ni-Co-B alloy: application in water electrolysis // *Mater. Sci. Eng.: C.* – 2002. – Vol. 19. – P. 115–118.
23. Вальсюнене Я.И., Норкус П.К. Определение бора в никелевых и кобальтовых покрытиях // *Тр. АН Лит. ССР. Сер. Б.* – 1972. – Т. 1, № 68. – С. 93–96.
24. Bekish Yu.N., Poznyak S.K., Tsybul'skaya L.S., Gaevskaya T.V. Electrodeposited Ni-B alloy coatings: Structure, corrosion resistance and mechanical properties // *Electrochim. Acta.* – 2010. – Vol. 55. P. 2223–2231.
25. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах. – Киев: Наукова думка, 1983. – 408 с.
26. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

Сведения об авторах

Бекиш Юлия Николаевна, научный сотрудник, к.х.н., Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», лаборатория химии тонких пленок, 220030, ул. Ленинградская, 14, г. Минск, Республика Беларусь. Тел. раб. (+375 17) 209-55-87; моб. (+375 29) 76-36-742, E-mail: ybekish@yahoo.com. Цыбульская Людмила Сергеевна, ведущий научный сотрудник, к.х.н., Тел. раб. (+375 17) 209-51-96; моб. (+375 29) 35-70-670, E-mail: tsybul@bsu.by

Позняк Сергей Кондратьевич, старший научный сотрудник, к.х.н., (+375 17) 222-45-10; моб. (+375 29) 85-89-327, E-mail: poznyak@ua.pt

Гаевская Татьяна Васильевна, директор, доцент, к.х.н., 220030, ул. Ленинградская, 14, г. Минск, Республика Беларусь. Тел. раб. (+375 17) 209-52-54, E-mail: gaevskayatv@bsu.by

Bekish Yuliya Nikolaevna, research associate, Ph.D., Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University, laboratory of thin films chemistry, 14, Leningradskaya Str., Minsk, 220030, Belarus, ybekish@yahoo.com

Tsybul'skaya Ludmila Sergeevna, leading researcher, Ph.D., tsybul@bsu.by

Poznyak Sergey Kondrat'evich, senior researcher, Ph.D., poznyak@ua.pt

Gaevskaya Tatiana Vasil'evna, director, Ass. Prof., Ph.D. E-mail: gaevskayatv@bsu.by

УДК 621.357

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ Ag – Co В ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ

**Ведь М. В., Глушкова М. А., Сахненко Н. Д., Фомина Л. П.,
Корний С. А.**

Ключевые слова: сплав серебро-кобальт; импульсный электролиз; цитратно-пирофосфатный электролит; морфология поверхности.

Исследованы зависимость состава и выхода по току сплава серебро-кобальт от состава цитратно-пирофосфатного электролита и параметров импульсного электролиза. Установлено, что массовая доля кобальта в сплаве растет как с ростом плотности тока, так и с увеличением длительности паузы. Показано, что при соотношении концентраций $\text{Co}^{2+}/\text{Ag}^+ = 1:1$ осаждается сплав с выходом по току 30 % и с содержанием серебра до 40 % масс, увеличение соотношения $\text{Co}^{2+}/\text{Ag}^+ = 10:1$ ведет к росту выхода по току до 99 %, но содержание серебра снижается до 8 % масс. Результаты атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии показали, что в импульсном режиме осаждаются плотные мелкокристаллические покрытия.

On the Specific Characteristics of the Electrodeposition Process of Ag-Co Alloys Using Pulse Current

**Ved M.V., Glushkova M.A., Sahnenko N.D., Fomina L.P.,
Korniy S.A.**

Keywords: silver-cobalt alloy; pulse electrolysis, citrate-pyrophosphate solution; the surface morphology.

Effects of major parameters of pulse current (current density, pulse time/off time and the composition of citrate-pyrophosphate bath) on the composition, morphology and current efficiency of Ag-Co alloy were studied. Mass fraction of Co in the alloy was shown to rise up to 78%, if current density is increasing up to 5 A/dm², while current efficiency being lower (Fig.1). From the solution with $\text{Co}^{2+}/\text{Ag}^+$ ratio of unity an alloy is deposited with Ag content 40% and current efficiency 30% (Fig.2a). At $\text{Co}^{2+}/\text{Ag}^+$ ratio 10/1 Ag content in the deposit is equal to 8% and current efficiency reaches 99%, deposition rate being up to 50 $\mu\text{m/hr}$ (Fig.2b). The coatings with Ag content over 10% are light, fine-grained and uniform ones (Fig.3). At Co content above 90% they become dull with developed surface roughness (Fig.3 b). The content of non-metallic impurities in the alloy was shown to increase at higher silver content in the alloy (Fig.4). Increasing off-time leads to higher content of more active component and to higher current efficiency (Fig.5). Results of structural studies have shown that dense fine-grained coatings are formed from polyligand bath with cobalt content 65% or more and grain size 50-90 nm (Fig.6).

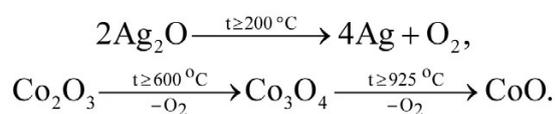
Введение

Развитие современных технологий в приборо- и машиностроении, повышенное внимание технологов к вопросам энергосбережения и экологической безопасности выдвигают в ряд первоочередных задачу получения тонкопленочных материалов с широким спектром функциональных

свойств (каталитической активности, коррозионной стойкости, способности к намагничиванию и др.). Мировой тенденцией является рост числа работ, посвященных способам создания материалов с аддитивными или синергетическими свойствами [1-3], к числу которых относятся сплавы переходных металлов, и, в частности, сплав серебро-ко-

бальт. Интерес к этому материалу обусловлен сочетанием уникальных электрических, каталитических и др. свойств серебра с магнитными, механическими свойствами кобальта, который, к тому же, имеет различные степени окисления [4]. Следует отметить также, что серебро и кобальт, как и их оксиды, используются в качестве каталитически активных материалов в гетерогенных окислительно-восстановительных реакциях [5, 6]. Акцепторная способность и склонность к образованию комплексов у серебра выражена сильнее, чем у кобальта, однако, для последнего характерно образование оксидов различного состава, обладающих большей термической стойкостью [7]:

В этой паре, благодаря различной терми-



ческой устойчивости оксидов, могут быть реализованы автокаталитические процессы с участием кислорода.

Коррозионная стойкость серебра, стандартный потенциал которого близок к металлам платиновой группы (+ 0,799 В), дополняется высокой склонностью кобальта к пассивации. Перечисленные характеристики индивидуальных металлов являются базой для создания сплавов, свойства которых могут меняться от состава как аддитивно, так и демонстрировать эффект синергизма [8], что делает перспективным использование тонкопленочных материалов на их основе.

В то же время именно значительная разность потенциалов создает препятствия для соосаждения металлов в сплав, преодолеть которые только изменением концентраций сплавообразующих компонентов в электролите невозможно [9]. Решение проблемы лежит в двух взаимосвязанных плоскостях – использовании комплексных электролитов и нестационарных, в частности, импульсных режимов электролиза.

Поэтому разработка комплексного электролита и установление влияния параметров электролиза (плотности тока, длительности импульса и паузы $t_{\text{п}}$) на состав и выход по току сплава серебро-кобальт являются актуальными задачами.

Методическая часть

Электроосаждение сплава серебро-кобальт толщиной 1–2 мкм проводили из полилигандного электролита униполярным импульсным током амплитудой (i) 0,5 – 5 А/дм² в диапазоне частот f 19 – 910 Гц, время импульса изменяли в пределах $\tau_{\text{и}}$ $2 \times 10^{-3} \div 1 \times 10^{-1}$ с, паузы – $\tau_{\text{п}}$ $1 \times 10^{-2} \div 2 \times 10^{-1}$ с;

скважность ($q = (\tau_{\text{и}} + \tau_{\text{п}}/\tau_{\text{и}})$) составляла 3,5 – 26 [10]. Режимы электроосаждения задавали от потенциостата ПИ-50-1,1 с программатором ПР-8. Для предотвращения контактного осаждения серебра катод загружали под током, анодом служила платина. Растворы готовили из аналитически чистых реактивов, которые растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды, после чего раствор смешивали в последовательности $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, CoSO_4 , Ag_2SO_4 , $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и доводили дистиллированной водой до заданного объема. Соотношение концентраций ионов $\text{Co}^{2+} : \text{Ag}^+$ в электролите варьировали в диапазоне 1:1 ÷ 10:1 при концентрации $\text{Ag}^+ \approx 3,2$ г/л, соотношение концентраций лигандов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} : \text{Cit}^{3-}$ поддерживали постоянным 1:1 [11]. Значение pH электролита доводили до 8–9 введением гидроксида калия, контролировали и корректировали в ходе экспериментов. Покрытия осаждали на подложки из медной фольги и нихрома Н80Х20 размером $1,5 \times 1,5$ см, обработка которых включала стандартную процедуру обезжиривания, промывок и последующего травления в смеси азотной и серной кислот для меди и в насыщенном растворе хлорида железа (III) при температуре 60°C для нихрома [12].

Химический состав полученных покрытий определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием портативного спектрометра «СПРУТ». Анализ проводили минимум в 3 точках с последующим усреднением полученных значений. Элементный состав и морфологию поверхности покрытий анализировали на сканирующем электронном микроскопе (СЕМ) ZEISS EVO 40XVP. Изображения получали при помощи регистрации вторичных электронов путем сканирования электронным пучком, что позволило исследовать топографию с высокой разрешающей способностью и контрастностью [13]. Погрешность измерения содержания компонентов составляла ± 1 масс. %.

Шероховатость поверхности покрытий определяли с помощью атомно-силового зондового микроскопа (АСМ) NT-206. Участки для сканирования выбирали в верхней, нижней и средней частях образца на расстоянии 1500 мкм друг от друга. Сканирование проводили контактным методом, используя зонд CSC-37, кантиливер В с латеральной разрешающей способностью 3 нм [14]. На всех структурах отмечалось тождество характеристик поверхности в различных местах образца, что позволило экстраполировать данные на характеристики образца в целом.

Результаты и их обсуждение

Известно [15–17], что электроосаждение сплава серебро-кобальт на постоянном токе происходит с выходом по току 40 – 50 % с содержанием кобаль-

та не более 6 - 9 % масс. При этом образуются рыхлые осадки, поскольку разряд благородного компонента в сплав происходит на предельном токе вследствие обеднения прикатодного слоя по Ag^+ .

Проведенные исследования кинетических закономерностей осаждения сплава Ag-Co из пирофосфатно-цитратного электролита [18] позволили предположить, что катодная реакция протекает в режиме смешанной кинетики. Для снятия кинетических ограничений, связанных со стадией диссоциации достаточно прочных депротонированных дифосфатных и цитратных комплексов сплавобразующих компонентов [19], электроосаждение проводили в импульсном режиме.

Существенным оказалось влияние плотности тока импульса на состав и выход по току сплава Ag-Co (рис. 1).

Так, при неизменном соотношении концентрации сплавобразующих ионов в электролите с увеличением плотности тока от 0,5 до 5 $\text{A}/\text{дм}^2$ содержание кобальта в покрытии возрастает на 20 % масс., а выход сплава по току закономерно снижается вследствие увеличения парциальной скорости реакции выделения водорода.

Обогащение сплава кобальтом при увеличении плотности тока объясняется не только ростом поляризации и, вследствие этого, облегчением выделения кобальта, но и изменением соотношения скоростей парциальных реакций с участием ионов $[\text{AgP}_2\text{O}_7]^{3-}$, $[\text{AgCit}]^{2-}$, Ag^+ и $[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$, $[\text{CoCit}]$, Co^{2+} при достижении более отрицательных потенциалов. Перераспределение скоростей в пользу кобальта тем значительнее, чем выше концентрация его ионов в электролите.

Значение порядка реакции по пирофосфату ($P(\text{P}_2\text{O}_7^{4-}) = -1$), рассчитанное из зависимости плотности тока обмена катодной реакции от концентрации пирофосфата и неизменном содержании остальных

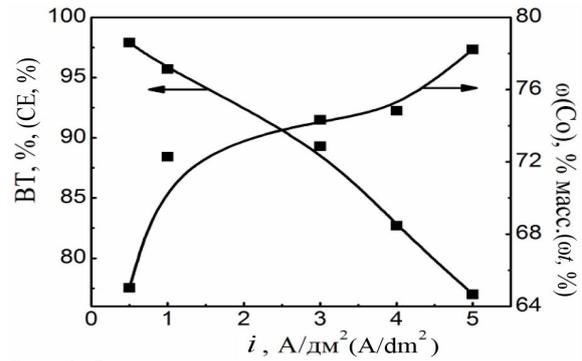


Рис. 1. Зависимость выхода по току и содержания кобальта в сплаве от плотности тока при скважности импульсов q 11 ($\tau_{\text{п}}/\tau_{\text{н}} = 2/20$ мс).

Электролит, г/л: Ag_2SO_4 3,2; CoSO_4 28,1; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 165; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 147

Fig. 1. Effect of current density on current efficiency and Co content in the alloy deposited from the bath containing Ag_2SO_4 3.2 g/l; CoSO_4 28.1 g/l, $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 165 g/l, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 147 g/l (pulse duty cycle $\tau_{\text{p}}/\tau_{\text{off}}=2/20$ ms)

ных компонентов, подтвердило предположение о предшествующей реакции диссоциации комплекса $[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$, с последующим разрядом его катиона.

При осаждении сплава Ag-Co в импульсном режиме при i 2 $\text{A}/\text{дм}^2$ и $\tau_{\text{п}}/\tau_{\text{н}} = 2/20$ мс было установлено, что увеличение соотношения $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$ в электролите приводит к росту содержания кобальта в покрытии, которое достигает 95 % масс. при соотношении концентрации этих ионов 10:1 (рис. 2, а). Выход по току увеличивается до 99 % (рис. 2, б), а фактическая скорость осаждения сплава возрастает до 50 $\mu\text{м}/\text{час}$. При соотношении концентраций ионов сплавобразующих металлов $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+] = 1:1$ содержание серебра в сплаве достигает 40 % масс, а выход по току падает до 30 %.

Морфология поверхности и характер осад-

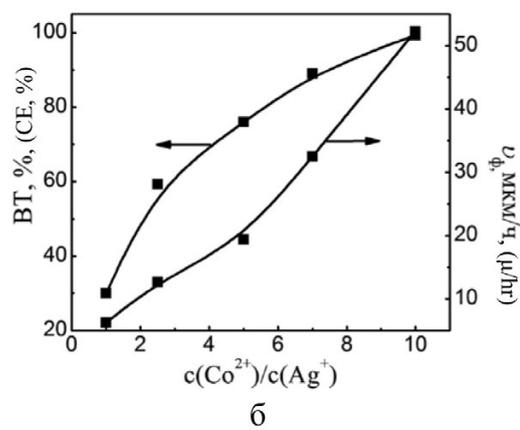
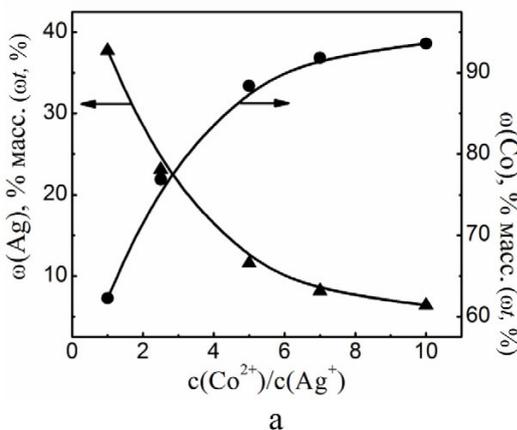


Рис. 2. Зависимость состава (а), выхода по току и скорости осаждения (б) сплава Ag-Co в импульсном режиме при i 2 $\text{A}/\text{дм}^2$ и $\tau_{\text{п}}/\tau_{\text{н}} = 2/20$ мс. от соотношения концентраций сплавобразующих компонентов
Fig. 2. Effect of Ag/Co concentration ratio in the bath at 2 $\text{A}/\text{дм}^2$ and pulse duty cycle $\tau_{\text{p}}/\tau_{\text{off}}=2/20$ ms on alloy composition (а), current efficiency and deposition rate (б)

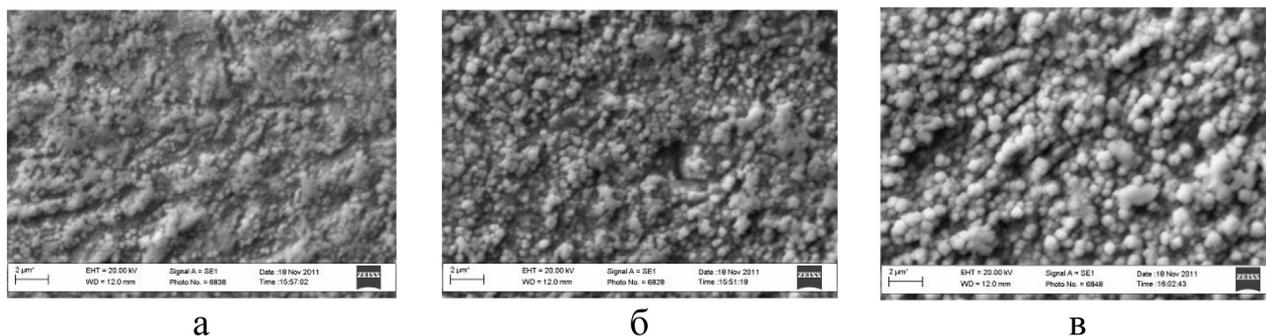


Рис. 3. Морфология осадков ($\times 5000$) сплава Ag-Co, осаждённых из электролита состава, г/л: Ag_2SO_4 3,2; CoSO_4 28,1; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 165; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 147 при плотностях тока, A/dm^2 : 0,5 (а); 2,0 (б); 5,0 (в)
Fig.3. Morphology ($\times 5000$) of surface of Ag-Co alloy obtained in the bath (g/l): Ag_2SO_4 3.2; CoSO_4 28.1; $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 165; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 147 at: (a) 0,5 A/dm^2 ; (б) 2,0 A/dm^2 ; (в) 5,0 A/dm^2

ков зависят от плотности тока (рис. 3). Так, при i_k 0,5 A/dm^2 формируются мелкокристаллические однородные покрытия, обогащенные серебром. Увеличение плотности тока до 5 A/dm^2 ведет к повышению содержания кобальта и позволяет получать осадки с развитой поверхностью и низким содержанием неметаллических примесей (углерода и кислорода).

Наибольшее содержание серебра в сплаве (18 – 20 % масс.) достигается при уменьшении плотности тока до 0,5 A/dm^2 , однако при этом растет (до 11 % масс.) содержание углерода и (до 7 % масс.) кислорода (рис. 4).

Покрытия, содержащие менее 10 % масс. серебра матовые, а при большем его содержании – светлые и блестящие.

Увеличение времени паузы τ_{II} от 5 до 50 мс при постоянной длительности импульса τ_{II} (2 мс) приводит к увеличению выхода по току до 98 %

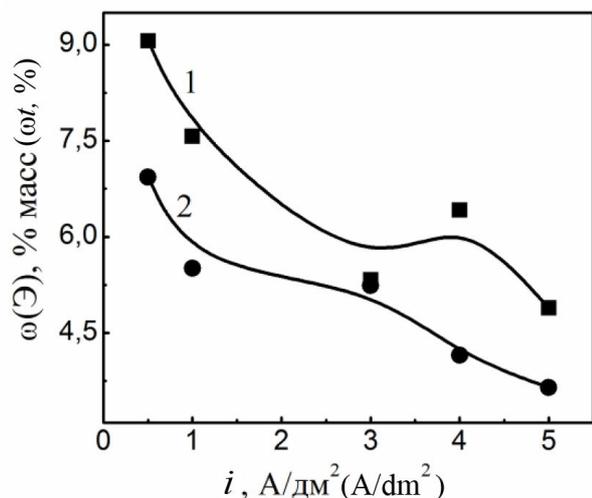


Рис. 4. Зависимость содержания углерода (1) и кислорода (2) в сплаве от плотности тока при q 11 ($\tau_p/\tau_{II} = 2/20$ мс)

Fig.4. Effect of current density on carbon (1) and oxygen (2) content in the alloy at q 11 ($\tau_p/\tau_{II} = 2/20$ ms)

(рис. 5). Максимальное содержание кобальта в сплаве достигает 90 % масс. при длительности паузы 10 мс. Выход по току при этом составляет всего 50 % и при дальнейшем увеличении паузы содержание кобальта уменьшается до 70–75 % масс.

Действительно, именно в таких условиях электролиза в реакционном слое протекает диссоциация более прочных, в сравнении с серебром, комплексов ($pK[\text{CoP}_2\text{O}_7]^{2-}$ 6,1; $pK[\text{AgP}_2\text{O}_7]^-$ 3,8, $pK[\text{CoCit}]^-$ 5,0). Снижение $\omega(\text{Co})$ при увеличении времени паузы свыше 10 мс можно объяснить протеканием реакции контактного обмена на поверхности сплава.

Результаты атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии свидетельствуют, что применение импульсных режимов электролиза позволяет получать покрытия с низкой шероховатостью поверхности. Так, покрытия сплавом серебро-кобальт с содержанием серебра 15 % масс. (рис.

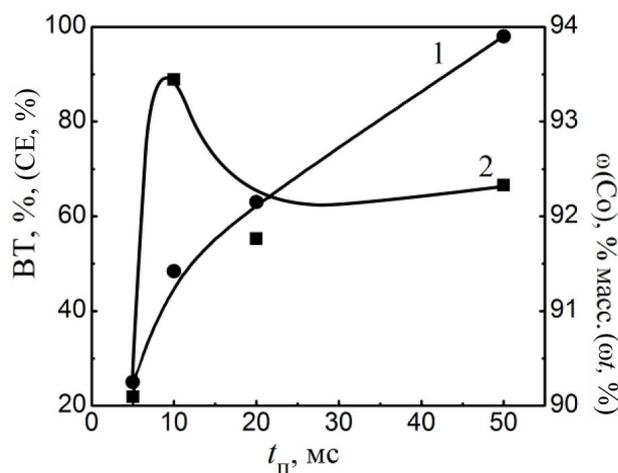
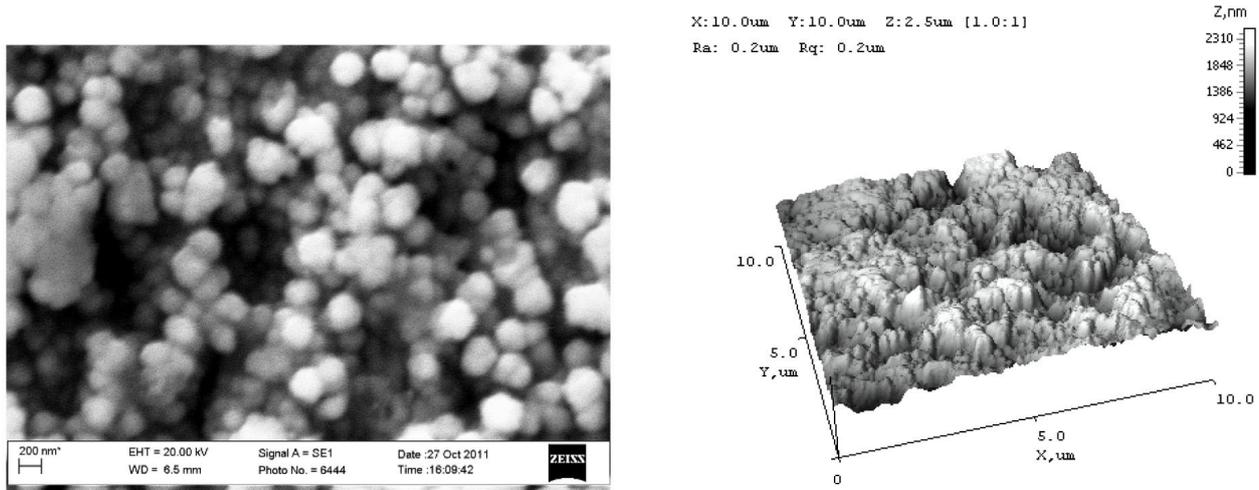


Рис. 5. Зависимость выхода по току (1) и содержания кобальта (2) в сплаве от длительности паузы при τ_p 2 мс, i_k 5 A/dm^2

Fig.5. Effect of τ_{off} on current efficiency (1) and Co content (2) at i_p 2 ms; i 5 A/dm^2



а

б

Рис. 6. Морфология ($\times 50000$) (а) и 3D топография поверхности (б) осажденного в импульсном режиме сплава серебро-кобальт с $\omega(\text{Ag})$ 15 % масс

Fig.6. Morphology ($\times 50000$) (а) and 3D topography (б) of the surface of Ag-Co alloy deposited by pulse current with $\omega(\text{Ag})$ 15 mass. %

б), полученные из цитратно-пирофосфатного электролита, отличаются высокой плотностью, зерна имеют эллиптическую форму и размеры 50 – 90 нм.

Таким образом, из полилигандного цитратно-пирофосфатного электролита осаждаются компактные блестящие функциональные покрытия сплавом Ag-Co, а варьирование параметров импульсного электролиза позволяет изменять содержание сплавообразующих компонентов.

Выводы

Управление составом гальванического сплава Ag-Co, размерами зерен и морфологией поверхности в достаточно широком диапазоне концентраций сплавообразующих компонентов достигается варьированием параметров импульсного электролиза, что позволяет адаптировать технологию к изменяющимся потребностям рынка.

Для получения покрытий, обогащенных серебром, рекомендуется диапазон плотностей тока 0,5 – 2 А/дм², длительность импульса $\tau_{\text{и}}$ 2 мс, паузы $\tau_{\text{п}}$ 20 мс при соотношении концентрации $[\text{Co}^{2+}]/[\text{Ag}^+]$ в электролите от 1:1 до 2,5:1. Для повышения содержания кобальта в осадке следует увеличить соотношение ионов сплавообразующих металлов в растворе до 7:1 – 10:1, плотность тока до 3 – 7 А/дм² при длительности импульса $\tau_{\text{и}}$ 2 мс, паузы $\tau_{\text{п}}$ 10 мс. Покрытия с содержанием серебра в сплаве 40 % масс. находят применение в микроэлектронике, для нанесения на контактные детали и узлы, а с повышенным содержанием кобальта (90 % масс.) могут использоваться для магнитных устройств и каталитических систем.

Список литературы:

1. Gomez, E. Modulation of magnetic and structural properties of cobalt thin films by means of electrodeposition / E. Gomez, J. Garsia-Torres, E. Valles // J. Appl. Electrochem. – 2009. – Vol. 39. – P. 233 – 240.
2. Luo, M. Catalyst characterization and activity of Ag-Mn, Ag-Co and Ag-Ce composite oxides for oxidation of volatile organic compounds / M. Luo, X. Yuan, X. Zheng // J. Appl. Catalysis. – 1998. – Vol. 175. – P. 121 – 129.
3. Вєдь М. В., Сахненко М. Д. Каталитические и защитные покрытия сплавами и сложными оксидами: электрохимический синтез, прогнозирование свойств [укр.]. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2010. – 272 с.
4. Valizadeh, S. Electrodepositing of cobalt-silver multilayers / S. Valizadeh, G. Holmbom, P. Leisner // J. Surface and coatings technology. – 1998. – Vol. 105. – P. 213 – 217.
5. Попова, Н. М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. – М.: Химия, 1991. – 176 с.
6. Gulari, E. CO oxidation by silver cobalt composite oxide / E. Gulari, C. Gld r, S. Srivannavit // J. Applied Catalyst. – 1999. – Vol. 182. – P. 147 – 163.
7. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. – М.: «Химия», 2000. – 480 с.
8. Вєдь М.В. Коррозионные и каталитические свойства гальванических бинарных сплавов d6-8 металлов // Физико-химическая меха-

ника материалов. – Львов: Физико-механический институт им. Г. В. Карпенко НАН Украины. – 2008. – № 7. – С. 346 – 350.

9. Cavallotti P. L. Microelectrodeposition of Co-Pt alloys for micromagnetic applications / P. L. Cavallotti, M. Bestetti, S. Franz // *Electrochimica Acta*. – 2003. – Vol. 48., № 20 – 22. – P. 3013 – 3020.

10. Ведь М. В., Сахненко Н. Д., Глушкова М. А., Зюбанова С. И. Способ нанесения покрытий сплавом серебро-кобальт // Патент Украины № 68415. 2012. Бюл. № 6.

11. Ведь М. В., Сахненко Н. Д., Глушкова М. А., Зюбанова С. И. Электролит для нанесения сплава серебро-кобальт // Патент Украины № 68386. 2012.

Бюл. № 6.

12. Ведь М. В., Сахненко Н. Д., Богоявленська Е. В. Способ обработки поверхности хромоникелевых сплавов // Патент Украины № 7144. 2005. Бюл. № 6.

13. Корний С. А. Анодное растворение граней монокристалла меди в хлоридсодержащей водной среде // *Физико-химическая механика материалов*. 2003. – № 2. – С. 118 – 119.

14. Снежко Д. В. Использование сканирующей зондовой микроскопии при разработке электрохемилюминесцентных нанотехнологических сенсоров // *Методологические аспекты сканирующей зондовой микроскопии: тезисы докл. IX Междунар. конф. (Минск, 12-15 окт. 2010 г.)*. – Беларусь, 2010 г. – С. 156.

15. Nineva, S. Properties of electrodeposited silver-cobalt coatings / S. Nineva, Ts. Dobrovolska, I. Krastev // *J. Appl. Electrochem.* – 2011. – Vol. 41. – P. 1397 – 1406.

16. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение: сплавов. – М.: Машиностроение, 1986. – 112 с.

17. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. – М.: Химия, 1979. – 365 с.

18. Глушкова М. А. Кинетические закономерности осаждения сплавов кобальта из комплексных электролитов // *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. – Т. 1, № 4. – С. 132 – 134.

19. Орехова В. В. Андрющенко Ф. К. Полилигандные электролиты в гальваностегии. – Х.: «Вища школа», 1979. – 144 с.

Сведения об авторах

Ведь Марина Витальевна – д.т.н., проф., кафедра общей и неорг. химии, Национальный технич. университет «Харьковский политехнический институт». Украина, 61020 Харьков, ул. Фрунзе, 21. тел.: (057) 707-61-04; E-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

Сахненко Николай Дмитриевич – д.т.н., проф., зав. кафедрой физической химии, тел.: (057) 707-63-27; E-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Глушкова Марина Александровна (автор для переписки) – аспирант, кафедра общей и неорг. химии, тел. (057) 707-61-04 mk.glushkova@gmail.com; m.glushkova@meta.ua

Корний Сергей Андреевич – к. т. н., с. н. с., ФМИ НАНУ им. Г.В. Карпенко

Фомина Лариса Петровна – к. физ.-мат. наук, с.н.с. НТУ «ХПИ».

Ved Marina Vitalievna – Dr. of Technical Sciences, Prof., Department of General and Inorg. Chemistry, National Tech. University "Kharkiv Polytechnic Institute". Ukraine, 61020 Kharkov, st. Frunze, 21. tel.: (057) 707-61-04; E-mail: vmv@kpi.kharkov.ua

Sakhnenko Nikolay Dmitrievich – Dr. of Technical Sciences, Prof., Head of Physical Chemistry Department, tel.: (057) 707-63-27; E-mail: sakhnenko@kpi.kharkov.ua

Glushkova Marina Alexandrovna (corresponding author) – graduate student, Department of General and Inorg. Chemistry, tel. (057) 707-61-04, E-mail: mk.glushkova@gmail.com; m.glushkova@meta.ua

Korniy Sergey Andreevich – Ph.D. of Technical Sciences, senior research fellow, FMI NASU the Karpenko

Fomina Larisa Petrovna – Ph.D. of Physical and Mathematical Sciences, senior research, NTU "KPI".

УДК 620.197

Зависимость свойств ламельных цинковых покрытий на стали от природы и концентрации связующих

Чумаков В.И., Москвичев А.А., Разов Е.Н., Наумов В.И.

Ключевые слова: ламельные покрытия, цинк, связующие, полимеры

Исследовали зависимость защитных свойств цинковых ламельных покрытий на стали от природы и концентрации связующих. Показано, что цинк и связующие формируют на поверхности основы сеткообразные неорганические полимерные покрытия, которые в качестве инертных фрагментов включают в себя оксиды титана и (или) кремния, а в качестве активных фрагментов – цинк. Первые защищают металл от коррозии за счет создания барьера, а цинк играет роль как барьера, так и протектора.

The Effect of the Nature and Binder Concentration on Capabilities of Steel Lamellar Zinc Coating

Chumakov V.I., Moskvichev A.A., Razov E.N., Naumov V.I.

Key words: lamellar coating, zinc, binder, polymer.

The impact of the concentration and type of inorganic reticular binders on corrosion and mechanical properties of zinc lamellar coatings was studied. It is shown that during the heat treatment the tested binders can undergo hydrolysis and polycondensation (Fig.1), and by nucleophilic substitution can form mesh oxide structures which provide a strong bonds between the zinc flakes themselves and between them and steel substrate (Fig.2). As a result dense uniform reticulate coating with good adhesion to substrate are formed (Fig.3,4). The results of DSC show the effect of heat treatment on the formation of coatings, and demonstrate various thermal effects in the thermolysis of compounds based on titanium and silicon alkoxides (Fig.5). Study of the properties of the coatings depending on the concentration of binding shows that at its content from 40% to 50% achieved a good adhesive and cohesive properties of the coatings. At higher concentrations of the binder appearance of the film is deteriorating (Fig.6). Electrochemical studies show that the anodic activity of zinc is independent of type of the binder and its concentration (Fig.7). The coatings, based on the binders studied possess good barrier properties even at low concentration of the binder. Moreover, the coatings based on tetrabutoxytitanium show significant improvement of barrier properties at increasing concentration (Fig.8). Coatings based on tetraethylsilicate and trimethoxyvinylsilane have good barrier properties even low concentration. Salt spray test (5% NaCl) show that the maximum corrosion resistance of the coating is achieved with the content of the binder ranging from 40% to 50% by weight of zinc (Fig.9). Coatings based on tetraethylsilicate show the highest protective properties. It took them more than 700 hours in a salt spray chamber until the appearance of the corrosion of the substrate.

Введение

Коррозия металлов наносит большой ущерб экономике и борьба с ней является актуальной задачей, имеющей как практический, так и научный интерес. Существует много методов нанесения антикоррозионных защитных покрытий. Это могут быть различные лакокрасочные (ЛКМ) и гальванические покрытия, наносимые из расплавов металлов и др.

Большинство ЛКМ имеют в своей основе полимерные связующие (эпоксидные смолы, акрилаты, полиуретаны и др.), образующие при термообработке пленку, в которой могут быть диспергированы различные пигменты и наполнители, в том числе и металлический порошок.

Альтернативой для органических полимерных связующих являются соединения на основе титан - и кремнийорганических веществ и др. При термообработке такие связующие гидролизуются и вступают в реакции поликонденсации, образуя слоистые сетчатые оксидные и полимерные структуры, связывающие частицы наполнителя друг с другом и с подложкой. Подобные связующие вещества используются в частности при нанесении цинк-ламельных покрытий. Они позволяют получать покрытия с хорошим электрическим контактом цинковых частиц друг с другом и с подложкой и обеспечивают высокую степень электрохимической антикоррозионной защиты покрытия. Связующие на основе титан - и кремнийорганических соединений позволяют получать тонкослойные защитные пленки толщиной от 5-8 мкм и более, обладающие хорошей адгезией к основе, что дает возможность использовать их для нанесения на резьбовые детали.

Литературные данные по механизмам формирования и защитным свойствам ламельных покрытий не многочисленны, а патенты содержат лишь прикладные сведения с большим разнообразием диапазонов режимов, составов и способов приготовления суспензий [1,2,3]. По этой причине для создания общего представления о процессах формирования и защитных свойствах цинк-ламельных покрытий и были проведены данные исследования.

Было проведено сравнение коррозионных, электрохимических и адгезионных свойств цинк-ламельных покрытий в зависимости от природы и концентрации связующего, режимов термообработки, на основе чего были предложены механизмы защиты от коррозии и образования сетчатых стеклоподобных структур, связывающих цинковые ламели между собой и со стальной основой. В качестве объекта исследований были выбраны широко распространенные в литературе связую-

щие вещества: тетрабутоксититан, тетраэтилсиликат и триметоксивинилсилан.

Методика эксперимента

Цинкламельные покрытия наносили на поверхность стальных пластин размером 50 x 70 мм методом окунания. Качество подготовки поверхности основы оценивали визуально по ГОСТ 9.402 [4], согласно которому образец должен иметь ровную блестящую поверхность без разводов, следов ржавчины и влаги. После нанесения суспензии, образцы подвергали термообработке в три этапа: а) 15 мин выдержка при 50 °С; б) разогрев со скоростью 12 °С/мин до 230 °С и в) выдержка при 230 °С в течение 15 мин. В покрытии (в сухом остатке) цинка содержалось 80÷85 %. Для достоверности результатов в каждом опыте было задействовано как минимум семь образцов.

Механизм защитного действия покрытий оценивали с помощью электрохимических методов в 5 % NaCl при температуре 20 ± 2 °С, которые включали: регистрацию потенциала разомкнутой цепи (потенциала коррозии); снятие анодных и катодных потенциодинамических поляризационных кривых с помощью потенциостата IPC-comrast для измерения тока коррозии.

Электрохимические измерения проводили в прижимной электролитической ячейке при свободном доступе воздуха [5]. Образец погружали в раствор 5 % NaCl, и по истечении 10 мин измеряли потенциал разомкнутой цепи (стационарный потенциал). Затем от этого потенциала снимали анодную, а для измерения тока коррозии и катодную потенциодинамические поляризационные кривые со скоростью развертки потенциала V_a 0,5 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод (х.с.э.).

Коррозионные испытания проводили в камере солевого тумана по ГОСТ 9.401-91 [6] двумя способами: а) делали крестообразный разрез покрытия до металла основы и выдерживали в камере до появления следов красной коррозии основы в разрезе; б) образцы с нетронутым покрытием выдерживали в солевом тумане и с периодичностью в 48 часов визуально отмечали наличие на поверхности покрытий очагов "белой" коррозии цинка или "красной" коррозии стальной подложки, вздутий и т.п.

Адгезию оценивали с помощью метода решетчатых надрезов по ГОСТ 15140-78 [7] по четырехбалльной шкале.

Для изучения структуры покрытия использовали сканирующий растровый электронный микроскоп - TESCAN VEGA II. Для выяснения природы процессов в условиях сушки и последующей термообработки образцов был использован

метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения проводили с использованием комплекса синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1 Jupiter с газовой ячейкой для анализа паров разлагающихся веществ. Термическое разложение проводили в диапазоне температур от 0 до 250 °С.

Результаты и обсуждение

При термообработке связующих, содержащих титан- или кремнийорганические соединения и металлический наполнитель, могут протекать следующие процессы:

1. Испарение растворителя, в результате чего происходят реакции гидролиза и поликонденсации (за счет влаги, содержащейся в атмосфере)

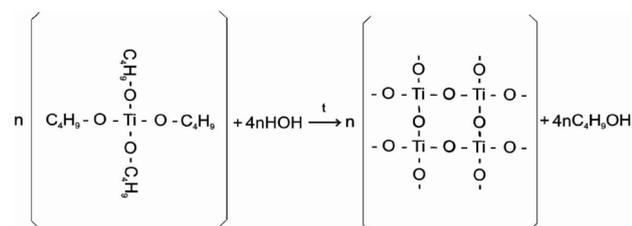


Рис.1. Реакция поликонденсации тетрабутокситана (C₄H₉O)₄Ti

Fig.1. Tetrabutoxy titanium (C₄H₉O)₄Ti polycondensation reaction

с образованием сетки оксидов посредством связей Ti-O-Ti или Si-O-Si [8,9] (рис.1).

2. Реакции образования связей -Ti-O-Zn- или -Ti-O-Fe- по механизму нуклеофильного замещения [9,10], которые протекают при взаимодействии титан- и кремнийорганических соединений с хемосорбированными гидроксильными группами, присутствующими на поверхности металлов, диспергированных в связующем (рис.2).

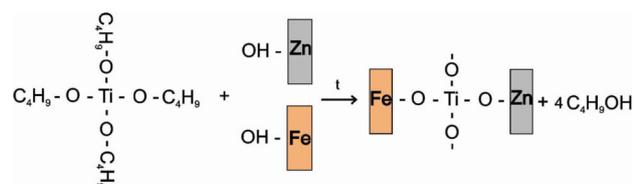


Рис.2. Реакции замещения, приводящие к образованию связей -Fe-O-Ti-O-Zn-

Fig.2. Substitution reactions resulting in the formation of -Fe-O-Ti-O-Zn-

ми группами, присутствующими на поверхности металлов, диспергированных в связующем (рис.2).

В результате реакций замещения в цинк-ламельных покрытиях образуется слоистая структура (рис.3), которая за счет образовавшихся кислородных мостиковых связей обеспечивает прочное сцепление цинковых частиц со стальной подложкой и между собой.

В соответствии с реакциями, представленными на рис. 1 и 2, и данными по микроскопии

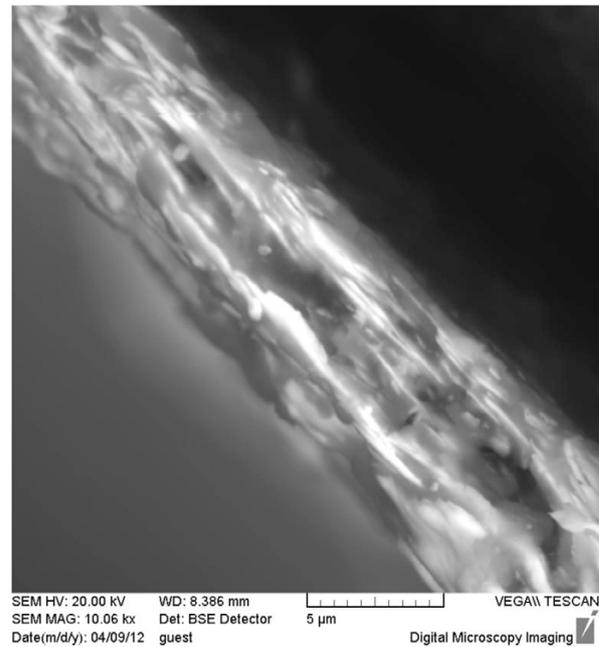


Рис.3. Микрофотография шлифа цинк-ламельного покрытия, осажденного на сталь

Fig.3. Microphotos of the cross section of Zn-lamellar coating deposited on steel

(рис.3 и 6), была предложена схема строения ламинарных цинковых покрытий (рис.4). В соответствии со схемой предполагается, что в зависимости от количества и размера пор в покрытии должен преобладать или барьерный изолирующий (низкая пористость) или протекторный (высокая пористость) механизмы защиты основы. Из схемы 4 следует, что наличие определенной пористости

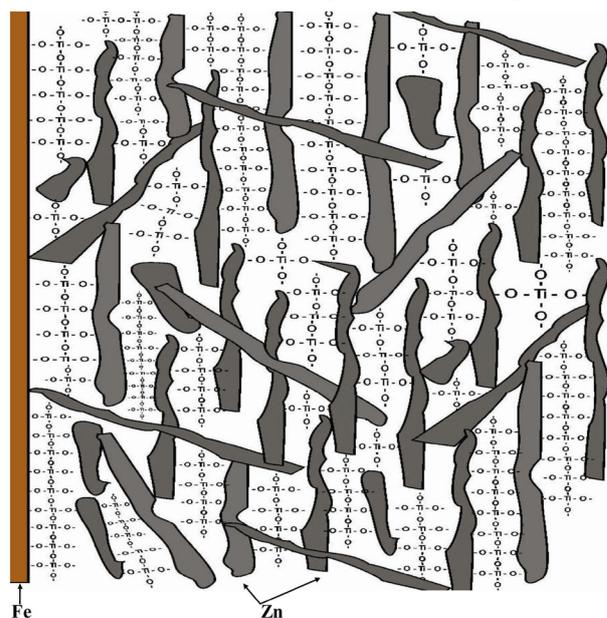


Рис.4. Схема цинкнаполненного покрытия, содержащего в качестве связующего тетрабутокситан

Fig.4. Scheme of zinc-filled coating containing tetraoxybutane as a binder

в покрытии, а также прямые электропроводящие контакты, осуществляемые за счет соприкосновения цинковых ламелей между собой и основой, являются необходимым условием реализации его протекторных свойств [11,12,13].

Для определения температурных интервалов, в которых могут проходить процессы, представленные на рис. 1 и 2, был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 5). На кривой ДСК, соответствующей термолизу тетрабутоксититана (кр.1), наблюдался эндотермический пик с максимумом при 68°C, соответствующий испарению растворителя – бутанола, в результате чего, вероятно, происходит образование оксидной сетки титана за счет реакции поликонденсации. При дальнейшем нагреве эндотермический процесс идет с меньшим потреблением тепла. Вероятно, это свидетельствует о продолжении процессов удаления остатков органических компонентов из оксидной сетки и реакций гидролиза тетрабутоксититана. В конечном итоге, на поверхности основы образуются титанатные стекла или порошки диоксида титана [14].

У тетраэтилсиликата и триметоксивинилсилана эндотермический пик, связанный с испарением органического растворителя, более ярко выражен и при дальнейшем нагреве теплового эффекта не наблюдалось. Удаление растворителя и поликонденсация тетраэтилсиликата и триметоксивинилсилана происходят быстрее и в более узком температурном интервале, чем у тетрабутоксититана.

При быстрых режимах нагрева (до температуры окончания испарения растворителя) в покрытиях на основе кремнийсодержащих органических соединений часто наблюдались вздутия и отслоения, в то время как покрытия на основе

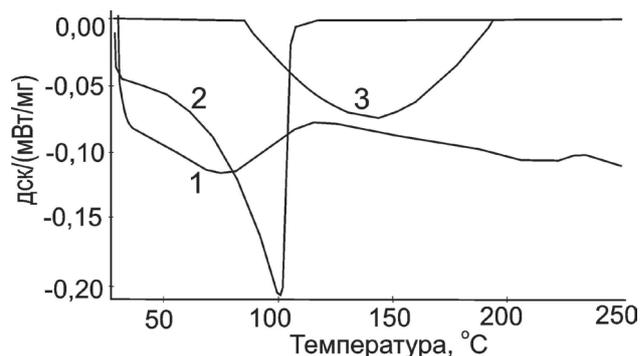


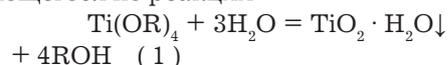
Рис.5. Зависимости ДСК тетрабутоксититана (кр.1), триметоксивинилсилана (кр.2) и тетраэтилсиликата (кр.3)
Fig.5. DSC-dependencies for tetrabutokxytitanium (curves 1), trimetoxi vinyl silane (curve 2) and tetraethyl silicate (curve 3)

алкоголятов титана были равномерными и без указанных дефектов.

Очевидно, что для образования качественных покрытий, термообработку для титан- и кремнийорганических связующих необходимо проводить при разных режимах нагрева. Для кремнийорганических связующих требуется более медленный и плавный подъем температуры.

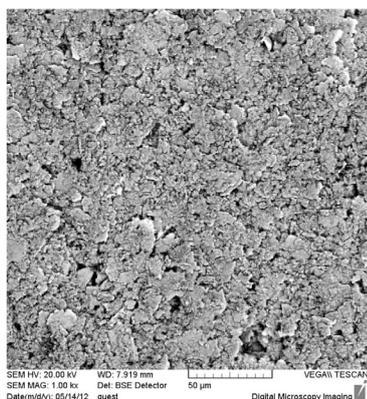
Необходимо отметить, что для использованных связующих недостаточно нагрева до температуры испарения растворителя (100 - 150 °С), так как покрытие при этом чаще всего превращается в густую пасту. Для того, чтобы образовывалось плотное и твердое покрытие, характеризующееся хорошей адгезией и защитными свойствами, требуется дополнительный прогрев при 200-230 °С.

В зависимости от соотношений количества цинка и связующего количественное протекание реакций замещения и реакции поликонденсации различно и при избытке связующего возможно образование отдельной фазы оксида титана в покрытии, образующегося по реакции

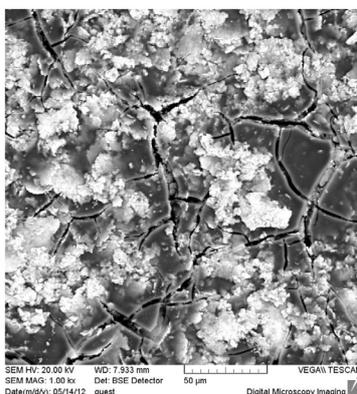


В этой связи была предпринята попытка оценить влияние концентрации тетрабутоксититана на качество покрытия с помощью микроскопии. Были исследованы образцы с одинаковой концентрацией цинка и содержанием тетрабутоксититана 10, 30, 50 и 60 % по отношению к общей массе суспензии.

Снимки, полученные на электронном микроскопе, показали, что при содержании тетрабутоксититана $\geq 60\%$ становится заметной отдельная фаза, вероятно состоящая из диоксида титана, в



А)



Б)

Рис. 6. Поверхность покрытий, полученных при содержании 10 % (А) и 60 % (Б) тратбутоксититана

Fig.6. Surface of the coatings obtained at the content of tetrabutoxy titanium 10% (А) and 60% (Б)

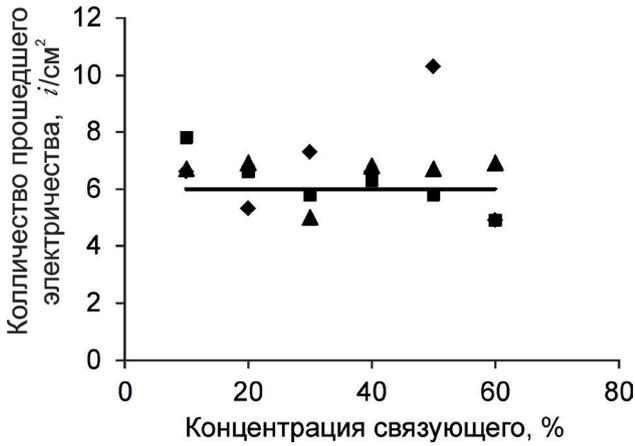


Рис.7. Зависимость количества прошедшего электричества от типа и концентрации связующего : ■ - тетрабутоксититан; ◆ - триметоксивинилсилан; ▲ --тетраэтилсиликат

Fig.7. Electro charge passed as a function of binder concentration; tetrabutoxytitanium; trimethoxyvinyle silane; tetraethyl silicate

которой внедрены цинковые ламели (рис.6). При этих концентрациях покрытие темнеет, в нем появляются трещины, что приводит к ухудшению внешнего вида и снижению когезии осаждаемой пленки. Все покрытия, кроме образца с содержанием 10 % тетрабутоксититана, показали хорошую адгезию. Однако на многих образцах (10-30 %) при отрыве клейкой лентой частично снимался верхний слой покрытия, что свидетельствовало о его низкой когезии. В покрытиях с содержанием связующего 40-50 % подобных когезионных нарушений не наблюдалось.

Электрохимические исследования показали, что изменения концентрации и типа связующего практически не влияют на электрохимическую активность цинка в покрытии и количество

электричества, затраченного на анодное окисление, оставалось практически неизменным (рис.7).

На рис.8 представлены анодные поляризационные кривые, полученные на покрытиях в зависимости от концентрации и природы связующего. Покрытия на основе тетрабутоксититана отличаются значительным сдвигом максимума тока в анодную сторону с ростом концентрации связующего, что говорит об увеличении барьерных свойств покрытия, хотя само количество окисляемого цинка при этом оставалось практически неизменным.

Испытания в камере солевого тумана показали, что на поверхности покрытий с малым содержанием тетрабутоксититана (~ 10 %) почти сразу же появлялись хлопьевидные следы коррозии цинка. При увеличении концентрации тетрабутоксититана, количество продуктов белой коррозии снижалось, а барьерные свойства покрытия увеличивались, вероятно, за счет снижения пористости в осажденной пленке (рис.8А).

При использовании покрытий на основе тетраэтилсиликата максимум тока на потенциодинамических кривых в меньшей степени зависит от концентрации связующего (рис. 8Б). Возможно, в этом случае барьерные свойства покрытий проявляются в большей степени, чем протекторные. Следует отметить, что сами покрытия даже при низких концентрациях тетраэтилсиликата после выдержки в камере солевого тумана имели сравнительно хороший внешний вид.

Коррозионные испытания до красной коррозии основы цинксодержащих покрытий в зависимости от типа и концентрации связующего были проведены в камере солевого тумана (Рис. 9). Из рисунка следует, что при концентрациях связу-

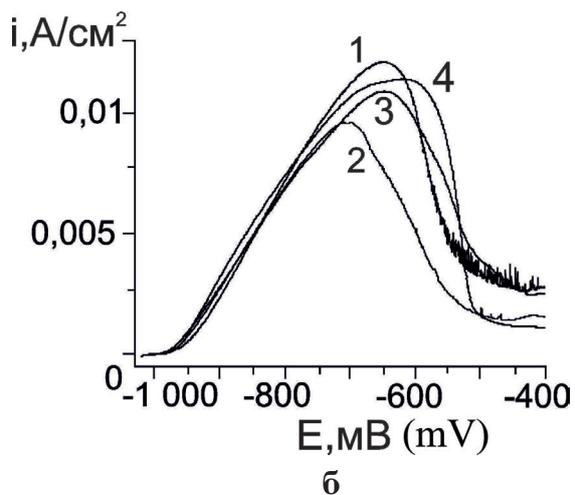
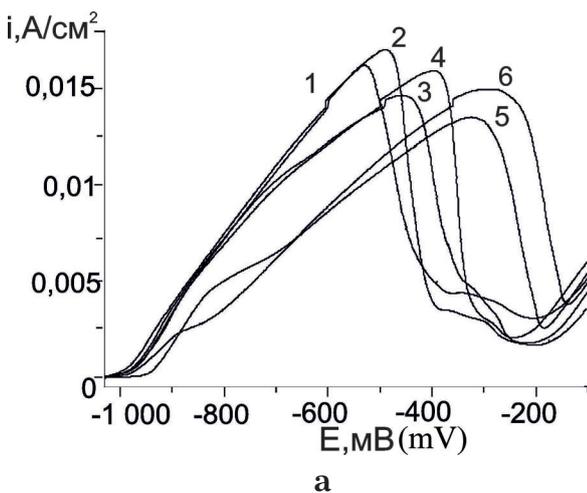


Рис.8. Анодные поляризационные кривые покрытий, полученные на основе тетрабутоксититана (А) и тетраэтилсиликата (Б) при концентрациях связующего в масс.%.: 1.-10; 2.-20; 3.-30; 4.-40; 5.-50; 6.-60. Раствор 5% NaCl; V 0,5 мВ/с
Fig.8. Anodic polarization curves for the coatings obtained on the bases of tetrabutoxytitanium (a) and tetraethylsilicate (б) at binder concentration wt.% 1.-10; 2.-20; 3.-30; 4.-40; 5.-50; 6.-60. Solution - 5% NaCl; V 0,5 mV/s

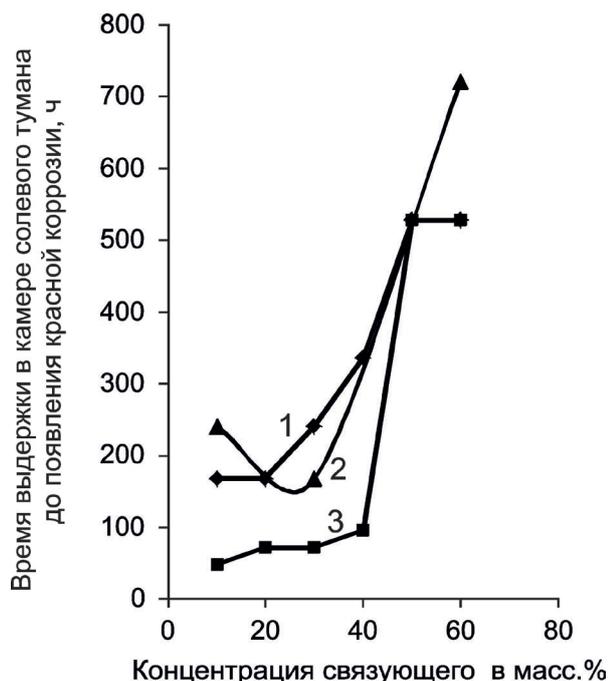


Рис.9. Сравнительные результаты коррозионных испытаний до коррозии основы в зависимости от типа и концентрации связующего: 1 - триметоксивинилсилан; 2 – тетраэтилсиликат; 3 – тетрабутоксититан.

Fig.9. Comparative results of corrosion tests carried out until the base corrosion: 1.- trimethoxyvinylsilane; 2. – tetraethylsilicate; 3. - tetrabutoxytitanium

ющего до 40% (или ≤ 60 % цинка в твердой пленке) наблюдается низкая коррозионная стойкость покрытий на уровне 100-200 час. При концентрациях выше 50 % (более 70 % цинка в пленке) коррозионная стойкость всех изученных покрытий резко возрастает (до 520 ч испытаний в камере солевого тумана), а у покрытий на основе тетраэтилсиликата эта величина на двести часов больше.

Таким образом, изученные связующие вещества при надлежащих концентрациях и режимах термообработки могут быть использованы для формирования качественных ламинальных покрытий. Оптимальная концентрация связующего, с учетом коррозионных, адгезионных и когезионных свойств покрытий, составляет 50-55 %. При такой концентрации обеспечивается требуемое сочетание антикоррозийных и механических характеристик покрытия, а также необходимые реологические свойства самой суспензии, позволяющие наносить как тонкие, так и толстые защитные покрытия с хорошим внешним видом.

Литература

1. Патент США 2007/0172680 A1 "Particulate metal alloy coating for providing corrosion protection", E.G.Maze, G.L.Lelong, T.E.Dorsett, D.J.Guhde, T. Nishikawa; Jul.26, 2007;

2. Патент США № 2008/0199721A1 "Coating composition exhibiting corrosion resistance properties, related coated articles and methods"; 21.08.2008 г.;

3. Патент США № 7,021,573 B2 R.R.Savin. «Process for milling zinc powder to produce zinc flake», Apr.4. 2006;

4. ГОСТ 9.402-80 «Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей перед окрашиванием» // Москва.-1998.- С.3-6

5. Чумаков В.И., Наумов В.И., Чумаков И.В., Катраев С.Л., «Антикоррозионные свойства цинковых и цинк-алюминиевых ламинальных покрытий на стали» // Гальванотехника и обработка поверхности.-2012.-Т.20, №1. - С.17-23.

6. ГОСТ 9.401-91 «Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов»// Москва.-2007

7. ГОСТ 15140-78 «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии» Москва.-1979

8. Фролов В. В. Химия, М. Высшая школа. - 1979. - 559 с.;

9. Лукашин А.В., Елисеев А.А. Химические методы синтеза наночастиц, Методические материалы //МГУ им.М.В. Ломоносова. // Москва 2007.

10. Dupont: organic titanates and zirconates/ Technical Information for Printing // Copyright 2008 DuPont.K-16498-1 (03/08) Printed in the U.S.A.

11. F. Theiler // Corrosion Science. 1974, v. 14, p.405-414.

26. Weinmann Dr.K. // 6 Nurberg Congress "Creative Advances in Coating Technology", Nurberg. 2001. p. 779-791;

12. Рудой В.М. и др. // Вестник УГТУ-УПИ. Серия химическая №3(15). – Екатеринбург. 2003. С.106-111; 28.

13. Рудой В М , Алшпов С В, Останина Г Н , Юркина Л П , Соловьев А С Фрактальная размерность кластеро металла в послойной модели наполненного груша //Защита металлов - 1999 -Т 35 - N" 5 -С 557-558.

14. Т.В. Молодечкина, В.П. Глыбин Исследование процесса дихлорэтилата и дихлорбутилата ТI (IV)//Полоцкий технический университет Блохина, Беларусь, 2003. 1(2). С.81-88.

Сведения об авторах

Чумаков Владимир Игоревич, руководитель проекта «Защитные покрытия»; ООО "Химсинтез" 606000 Дзержинск, промзона, ул. Науки. Тел.: (8313) 252346; Факс: (8313)260233.E-mail: vladimir@chimsn.ru

Наумов Владимир Иванович, проф., д.х.н., зав. кафедрой, Нижегородский Гос. Техн. Ун-т им. Алексеева. 603600 Нижний Новгород, ул. Минина, д.24. E-mail: obchim@nntu.nnov.ru, naumov.steklo1@yandex.ru, телефон: (831) 436-43-21; Fax: (831) 436-94-75.

Москвичев Алесандр Александрович, с.н.с., лаборатория "Исследования наноматериалов", Нижегородский филиал Ин-та машиноведения им. А.А. Благонравова РАН (НФ ИМАШ РАН), 603024 Нижний Новгород, ул. Белинского, д.85. Тел.: +79519093548. e-mail: triboman@mail.ru.

Разов Евгений Николаевич, с.н.с.; лаборатория "Сверхпластичности"; тел.: +79506099322.

Chumakov Vladimir I., deputy director of operations; «Chimsintez», 606000 Dzerzhinsk, Nauka street, telephone:(8313)252346;Fax: (8313)260233; E-mail: vladimir@chimsn.ru

Naumov Vladimir I., Professor, doctor of chemical science, head of Dept., Nizhni Novgorod State Technical University of Alekseev, 24 Minina street, 603600 Nizhni Novgorod. E-mail: obchim@nntu.nnov.ru, naumov.steklo1@yandex.ru. tel: (831) 436-43-21; Fax: (831) 436-94-75;

Moskvichev Aleksandr A., Senior Researcher, Lab. of Nanomaterials, Nizhny Novgorod Branch of Inst. of Machines Science named after A.A.Blagonravov of Russian Academy of Sciences, 603024 Nizhny Novgorod, Belinskogo Str., 85. tel.: +79519093548. e-mail: triboman@mail.ru.

Razov Evgenii N., Senior Researcher, Laboratory of superplasticity; tel.: +79506099322



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



Проблемы с качеством покрытий?

Проблемы с обработкой стоков?

Проблемы с очисткой?

Покупайте
оборудование

SERFILCO!

Вертикальные насосы

Погружные системы фильтрации

Компактные системы фильтрации

Угольные и ионнообменные системы очистки

Насосы с магнитной муфтой

Насосы с прямым приводом

Многокартриджные системы фильтрации

Системы фильтрации

Самовсасывающие насосы

Портативные системы фильтрации

Дозирующие насосы

Гравитационные системы фильтрации

Насосы для бочек

Системы фильтрации с постоянной фильтрующей средой

Закажите полный каталог оборудования SERFILCO



POPOV Consulting

Официальный дилер компании SERFILCO International Ltd., Англия

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

E-Mail: popov@popovconsulting.com

www.serfilcoequipment.popovconsulting.com

УДК 620.193:620.197.2/.6

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ АДГЕЗИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

**Григорян Н.С., Кулюшина Н.В., Митина А.Н., Гунько Ю.К.,
Ваграмян Т.А.**

Ключевые слова: диоксид кремния, силикаты азотсодержащих соединений, защитные покрытия, адгезионные покрытия

В качестве альтернативы технологиям фосфатирования предлагается экологически более безопасный процесс подготовки поверхности металлов к окрашиванию с использованием кремнийорганических соединений, отвечающий требованиям повышения адгезии к основе металла и коррозионной стойкости последующего лакокрасочного покрытия. Разработана технология осаждения кремнийорганических покрытий в растворе, содержащем 1,0-1,5 г/л гидролизованного N-бета-аминоэтил- гамма-аминопропилтриметоксисилана (аминосилана А-1120) и 1,65-2,6 г/л гексафторциркониевой кислоты H_2ZrF_6 . Покрытия, удовлетворяющие по защитной способности и адгезии требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП, формируются в течение 1-3 мин при температуре раствора 20-30°C, что снижает энергозатраты по сравнению с процессом нанесения адгезионных фосфатных покрытий, где температура растворов равна 55-70° С.

Development of the Process of Formation of Protective Silica-organic Adhesion Coatings

**Grigoryan N.S., Kulushina N.V., Mitina A.N., Gunko Yu.K.,
Vagramyan T.A.**

Key words: silica, silicates containing compounds, protective coatings, adhesive coatings

Silica-organic coatings are an alternative for phosphate ones. However existing processes for the formation of adhesion coatings using trialkylsilanes have a number of disadvantages: slow hydrolysis stage (48-120 hrs), a necessity of frequent solution replacements in the course of operation, instability of solutions in the course of ageing. The aim of this work was to develop a process free of these disadvantages and based on the solutions containing inexpensive and easily available reagents. Highly dispersed silicon-dioxide, ternary ammonium bases and amino alcohols capable to dissolve silicon-dioxide were selected for the synthesis of required compounds. In the course of the synthesis 30-60%ig aqueous concentrates of the silicates of nitrogen-containing compounds which were used for the preparation of operating solutions (Table 1). Protective power (ЗСА) of the coatings formed in these solutions ranges from 30 to 35 s and is decreasing along with rising silicate module (Fig.1). A shift of rest potentials in the course of the formation of protective coatings in the positive direction by 150-200 mV (Fig.2) is observed. The protective power of the coatings formed in these solutions is increasing from 10s up to 35 s, if temperature of drying is increased from 60°C to 160°C. Further elevation of temperature may cause a reduction in ЗСА value. Optimum range of drying temperature is 150-160°C on additional treatment of coatings for 1-3 min in the solution containing 1,6-3,2 g/l of Ce (III) followed by drying at 150°C results in the increasing of both water and corrosion resistance (Fig.4) Best water-resistance have demonstrated the coating on the basis of propanol amine (Fig.3). The above improvement is explained by the inclusion of trivalent cerium in the coatings. This is confirmed by the spectral data having peaks at 882.4 and 886.0 eV, which are the characteristics of trivalent cerium (Fig.5). X-ray photoelectron spectra indicate to the presence of protonated nitrogen in the coatings (peak at 400.7

eV) and this confirms the formation of ammonium silicate in the course of the synthesis. Apart from that the spectra have revealed the presence of Si-O, C-O and O-Me bonds (a corresponding maximum 530.0 eV). Results obtained allow to propose the mechanism of the formation of the coatings on metal surface (Fig.6). Cyclic corrosion tests have shown that best protective properties have shown the specimens with adhesion sublayer, formed in silicate propanol amine solution: the width of speeding corrosion from undercutting site does not exceed 0,5 mm for cerium-containing coatings and 1,6 mm for the coatings free of cerium.

Введение

В настоящее время в качестве промежуточных адгезионных слоев под лакокрасочные покрытия (ЛКП) на металлических поверхностях широко используют фосфатные покрытия. Однако в ряде случаев применение сложных и токсичных процессов нанесения фосфатных покрытий экономически и экологически неоправданно.

В качестве альтернативы фосфатным покрытиям в последние годы применяются кремнийорганические покрытия, для формирования которых металлические изделия погружают в раствор триалкоксисиланов, затем подвергают сушке при высоких температурах. В процессе сушки происходит полимеризация органических соединений и образование тонких пленок, обеспечивающих хорошую адгезию и суммарную защитную способность пленок с последующим окрасочным покрытием.

Существующие процессы формирования адгезионных покрытий в растворах триалкоксисиланов имеют ряд недостатков:

- чрезмерная длительность стадии гидролиза (48 - 120 ч.);
- необходимость частой корректировки растворов в процессе эксплуатации;
- нестабильность растворов при старении - после 4-6 недель эксплуатации, несмотря на корректировку и поддержание параметров на постоянном уровне, наблюдается ухудшение характеристик покрытий, что связано с поликонденсацией триалкоксисиланов в процессе старения и последующим разрушением растворов;
- необходимые триалкоксисиланы отечественными производителями не выпускаются, закупаются по импорту и имеют высокую стоимость.

В настоящей работе была поставлена задача разработки технологии нанесения кремнийорганических покрытий, лишенной упомянутых недостатков, из растворов более доступных и дешевых соединений.

Методика испытаний

Для приготовления растворов применяли реактивы квалификации не ниже «ч» и дистиллированную воду. В качестве образцов использовали пластины листовой холоднокатаной низкоуглеро-

дистой стали толщиной 0,8 мм по ГОСТ 9045-93 марки 08пс. Предварительная подготовка включала обезжиривание и активацию в специальных растворах. Для формирования защитных адгезионных слоев подготовленные образцы погружали в раствор кремнийорганических соединений, время обработки и температура варьировались. Значения pH растворов определяли с помощью pH-метра-вольтметра pH-410.

Для ускоренной оценки защитной способности кремнийорганических покрытий использовали капельный метод в соответствии с ГОСТ 9.302-88 (п.6) с применением реактива Акимова – раствора на основе сульфата меди. Защитную способность покрытия на стали (ЗСА – защитная способность по Акимову) определяли как время до изменения цвета контрольного участка покрытия под каплей от серого до красного. Для оценки влагостойкости покрытий образцы помещали на 10 мин в воду при комнатной температуре, после чего сушили в муфельной печи SNOL 7,2/1100 и определяли снижение ЗСА методом капельной пробы.

Коррозионные испытания образцов с кремнийорганическими покрытиями в сочетании с катодорезным грунтом марки PPJ или порошковой полиэфирной краской ARSONSISI проводили в соответствии с международным стандартом VDA-Prüfblatt 621-415, принятым в автомобильной промышленности (т.н. SCAB-тест), и в соответствии с ГОСТ 9.401-91. Испытания заключались в циклическом чередовании воздействия агрессивной среды (5% NaCl), тропической атмосферы и условий внутри помещения. Критерием оценки защитных свойств суммарного покрытия являлась средняя ширина распространения подпленочной коррозии от надреза, величина которой не должна в соответствии с требованиями указанных стандартов превышать 2 мм после 1000 ч испытаний.

Поляризационные измерения проводили при помощи потенциостата IPC-Pro MF в потенциостатическом режиме. В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод.

Размеры частиц силикатов азотсодержащих соединений определяли с помощью лазерного анализатора характеристик частиц субмикрон-

ного и нано-диапазона методом МЗ-PALS (Phase Analysis Light Scattering). Толщину покрытий оценивали эллипсометрическим методом с помощью эллипсометра фирмы Gartner с твердотельным лазером LSM-S-111.

Качественный состав покрытия определяли спектрометрическим методом: РФЭ спектры покрытий на стальных образцах получали при помощи РФЭ-камеры Оже-микроскопа НВ-100 (Vacuum Generators, GB), а ИК спектры Фурье – с помощью инфракрасного Фурье-спектрометра Perkin-Elmer Spectrum 100. Морфологии поверхности покрытий исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5300LV с приставкой для рентгеновского микроанализа Link (Oxford).

Результаты исследования и их обсуждение

Как известно, кремнийорганическое покрытие связывается с поверхностью металла за счет образования связей Me – O – Si между гидроксидами металла подложки и атомами кислорода силанольных групп гидролизованых триалкоксисиланов, а функциональные группы углеводородного радикала обеспечивают связь с лакокрасочным покрытием, способствуя улучшению адгезии последнего. Наиболее подходящими для формирования кремнийорганических покрытий являются триалкоксисиланы, имеющие азотсодержащие функциональные группы. С другой стороны, известны факты использования раство-

ров кремниевой кислоты для формирования антикоррозионных покрытий на горячеоцинкованной стали. С учетом изложенного, для решения поставленной задачи было решено синтезировать вещества из более простых кремний- и азотсодержащих соединений, содержащие в своем составе силикатную и азотсодержащую группы, аналогичные по составу жидкому стеклу, но с органическим азотсодержащим катионом. Следует отметить, что использование растворов на основе жидкого стекла оказалось неприемлемым, поскольку формирующиеся в них покрытия обладали неудовлетворительной адгезией к металлической поверхности и легко смывались водой.

Для синтеза необходимых соединений были выбраны мелкодисперсный диоксид кремния (в виде аэросила), четвертичные аммонийные основания и аминоспирты, способные, согласно литературным данным, растворять диоксид кремния [1]. Названия и формулы азотсодержащих соединений, выбранных для синтеза силикатов, приведены в таблице 1.

Структура синтезированных кремнийорганических азотсодержащих соединений зависит от соотношения мольных концентраций диоксида кремния и азотсодержащего соединения, которое называется силикатным модулем и отражается коэффициентом n в формуле соединения.

Для синтеза необходимых веществ в водный раствор соответствующего азотсодержащего соединения вводили диоксид кремния в таком мольном соотношении, чтобы обеспечить зна-

Таблица 1.
Table 1.

Исходное вещество Initial product	Синтезированное соединение Synthesized compounds
Тетраметиламмония гидроксид (ТМА) (CH ₃) ₄ NOH Tetramethylammonium hydroxide (TMA)	(CH ₃) ₄ N ⁺ · nHSiO ₃ ⁻
Тетраэтиламмония гидроксид (ТЭА) (C ₂ H ₅) ₄ NOH Tetraethylammonium hydroxide (TEA)	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺ · nHSiO ₃ ⁻
Тетрабутиламмония гидроксид (ТБА) (C ₄ H ₉) ₄ NOH Tetrabutylammonium hydroxide (TBA)	(C ₄ H ₉) ₄ N ⁺ · nHSiO ₃ ⁻
Моноэтаноламин (МЭА) NH ₂ (C ₂ H ₄ OH) Monoethanolamine (MEA)	(C ₂ H ₄ OH)H ₃ N ⁺ · nHSiO ₃ ⁻
Диэтаноламин (ДЭА) NH(C ₂ H ₄ OH) ₂ Diethanolamine (DEA)	(C ₂ H ₄ OH) ₂ H ₂ N ⁺ · nHSiO ₃ ⁻
Триэтаноламин (ТЭА) N(C ₂ H ₄ OH) ₃ Triethanolamine (TEA)	(C ₂ H ₄ OH) ₃ NN ⁺ · nHSiO ₃ ⁻
3-амино-1-пропанол (пропаноламин) (ПА) NH ₂ (C ₃ H ₆ OH) 3-Amino-1-propanol (PA)	(C ₃ H ₆ OH)H ₃ N ⁺ · nHSiO ₃ ⁻
Условия синтеза (Conditions of synthesis): t 45°C; время синтеза τ 6 ч (hrs)	

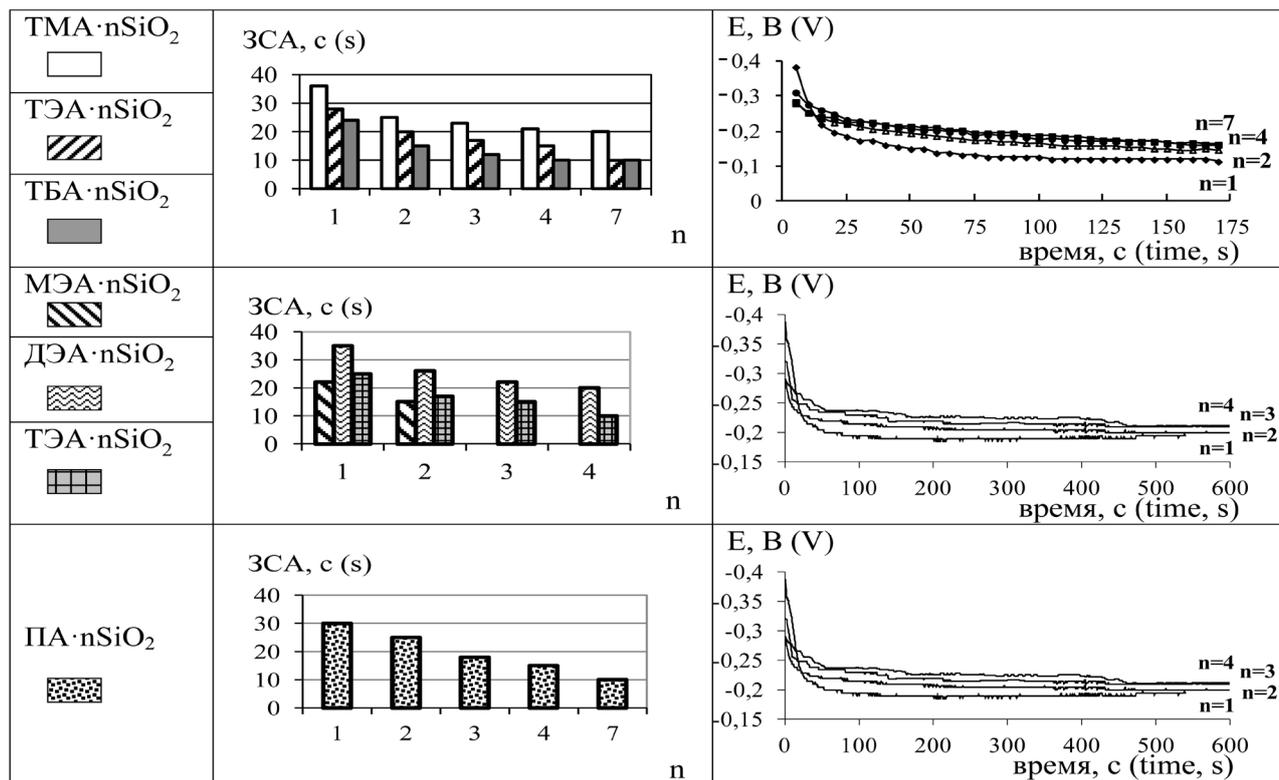


Рис. 1. Зависимость ЗСА покрытий от величины силикатного модуля (n) и природы азотсодержащего соединения

Fig. 1. The dependence of the protective ability (ZCA) of coatings on the size of silica modulus (n) and the nature of the nitrogen-containing compounds

Рис. 2. Хронопотенциограммы стальных образцов в процессе формирования крем-нийорганического покрытия

Fig. 2. Chronopotentiograms of steel specimens on the formation of the silicone coating

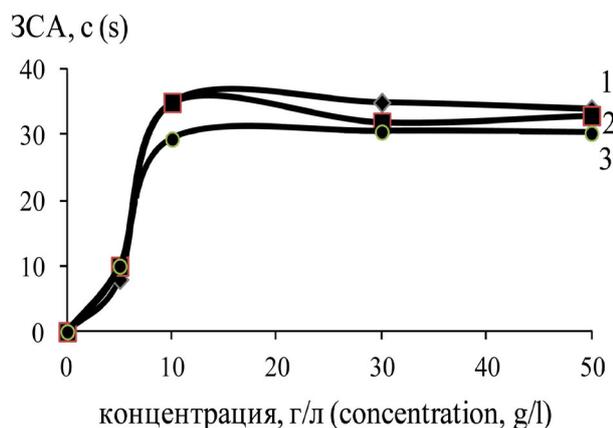


Рис. 3. Зависимость защитной способности от природы и концентрации раствора силиката азотсодержащего соединения. 1. – ТМА · SiO₂; 2. – ДЭА · SiO₂; 3. – ПА · SiO₂, pH 10; τ 1 мин; t раствора 45°C; t сушки 150°C

Fig. 3. The dependence of the protective ability (ZCA) on the nature and concentration of the sodium silicate nitrogen-containing compounds. 1. – TMA · SiO₂; 2. – DEA · SiO₂; 3. – PA · SiO₂, pH 10; τ 1 min; t solution 45°C; t drying 150°C.

чение силикатного модуля n от 1 до 7. Было установлено, что значение силикатного модуля не должно превышать 7 единиц, поскольку в противном случае увеличивается вязкость растворов и затрудняется их использование. При значении силикатного модуля меньше единицы количества диоксида кремния в растворе недостаточно для синтеза силиката [2]. В результате синтеза при температуре 45-50 °С и перемешивании в течение примерно 6 часов получали 30-60% водные концентраты силикатов азотсодержащих соединений, из которых готовили рабочие растворы (табл.1). С помощью лазерного анализатора было определено, что размер частиц образующихся силикатов равен примерно 100 нм. Таким образом, растворы представляли собой микро-гетерогенные системы – коллоидные растворы.

Из приведенных на рис. 1 данных видно, что ЗСА формирующихся в указанных растворах покрытий мало зависит от природы азотсодержащих соединений и составляет 30 - 35 сек. Общей тенденцией является снижение ЗСА покрытий с ростом величины силикатного модуля. В растворах на основе силикатов МЭА покрытие не фор-

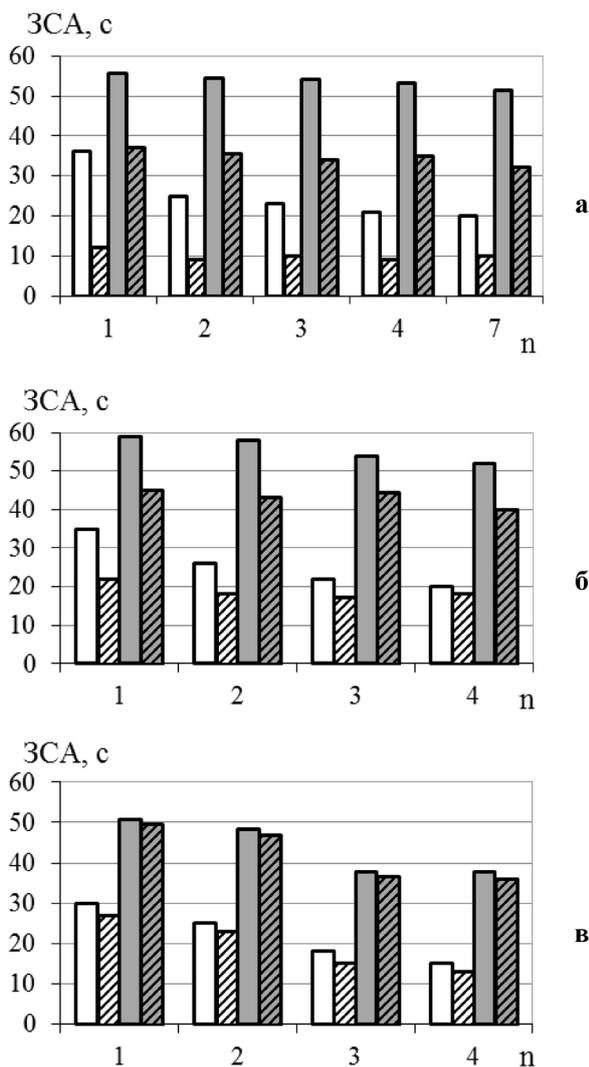


Рис.4. Зависимость защитной способности кремнийорганических церийсодержащих покрытий от силикатного модуля раствора (n) и природы силиката аммонийного соединения

- – кремнийорганическое покрытие;
- ▨ – кремнийорганическое покрытие после испытаний на влагостойкость;
- – кремнийорганическое церийсодержащее покрытие;
- ▩ – кремнийорганическое церийсодержащее покрытие после испытаний на влагостойкость

Fig. 4. The dependence of the protective ability (ZCA) of cerium containing silicone coating on silica module of solution (n) and on the nature of the silicate ammonium compounds

- – Silicone coating;
- ▨ – Silicone coating after testing for moisture resistance;
- – Cerium containing silicone coating;
- ▩ – Cerium containing silicone coating after testing for moisture resistance

мируется при $n > 2$, на основе силикатов ДЭА и ТЭА при $n > 4$.

Хронопотенциограммы свидетельствуют, что при образовании кремнийорганических покрытий наблюдается смещение бестоковых потенциалов в область положительных значений на 150-200 мВ независимо от природы аммонийного соединения в растворах с различным силикатным модулем (рис 2). Смещение потенциала тем меньше, чем больше значение силикатного модуля, что может говорить о формировании менее плотных покрытий с ростом n. Можно отметить, что во всех случаях стабилизация бестокового потенциала, а, следовательно, завершение формирования покрытия, происходит в течение 50-100 сек.

Приведенные на рис. 3 данные о зависимости ЗСА покрытий от концентрации силиката аммонийного соединения в рабочем растворе показывают, что оптимальными являются 1-2% растворы. В более концентрированных растворах ухудшаются защитные характеристики покрытия, а при концентрации силиката менее 1% осаждения покрытия не происходит. Формирование покрытия в 1-2% растворах завершается за 50 сек, о чем свидетельствует стабилизация бестокового потенциала в течение этого времени. Исследования показали, что защитная способность покрытий мало зависит от температуры раствора, однако хронопотенциограммы свидетельствуют о том, что формирование слоев завершается быстрее при нагревании до 45-55°C. Повышение температуры растворов выше 60°C недопустимо, поскольку приводит к разложению азотсодержащего соединения.

Температура сушки является важным параметром процесса формирования покрытий, поскольку именно в процессе сушки происходит полимеризация органических соединений и образование тонких наноразмерных пленок, обеспечивающих адгезию лакокрасочного покрытия. Для завершения формирования покрытия необходимо обеспечить его полное высыхание, которое происходит в течение 5-10 минут сушки при высокой температуре. Установлено, что с ростом температуры сушки от 60 до 160°C защитная способность адгезионных слоев увеличивается с 10 до 35 сек. Дальнейшее повышение температуры сушки может привести к снижению ЗСА, поэтому за оптимальный выбран диапазон температур сушки 150-160°C.

Поскольку современные методы окрашивания основаны на применении водорастворимых красок, то адгезионные слои под ЛКП должны быть влагостойкими. Влагостойкость оценивалась по снижению их защитной способности после десятиминутной выдержки в воде. Установлено, что

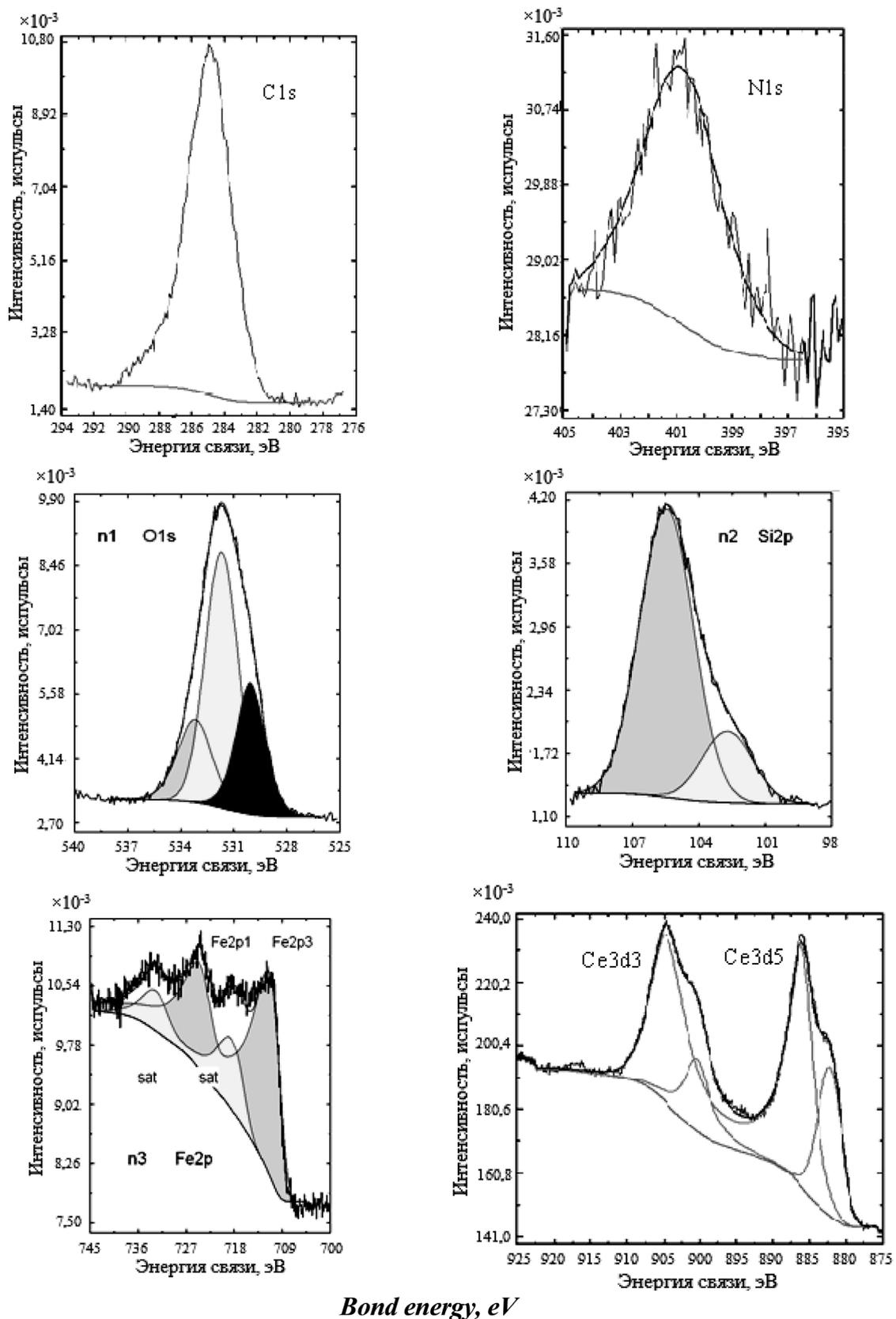


Рис. 5. Рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры кремнийорганического и кремнийорганического церий-содержащего покрытия

Fig. 5. X-ray photoelectron (XPS) spectra of silicone and silicone coating containing cerium

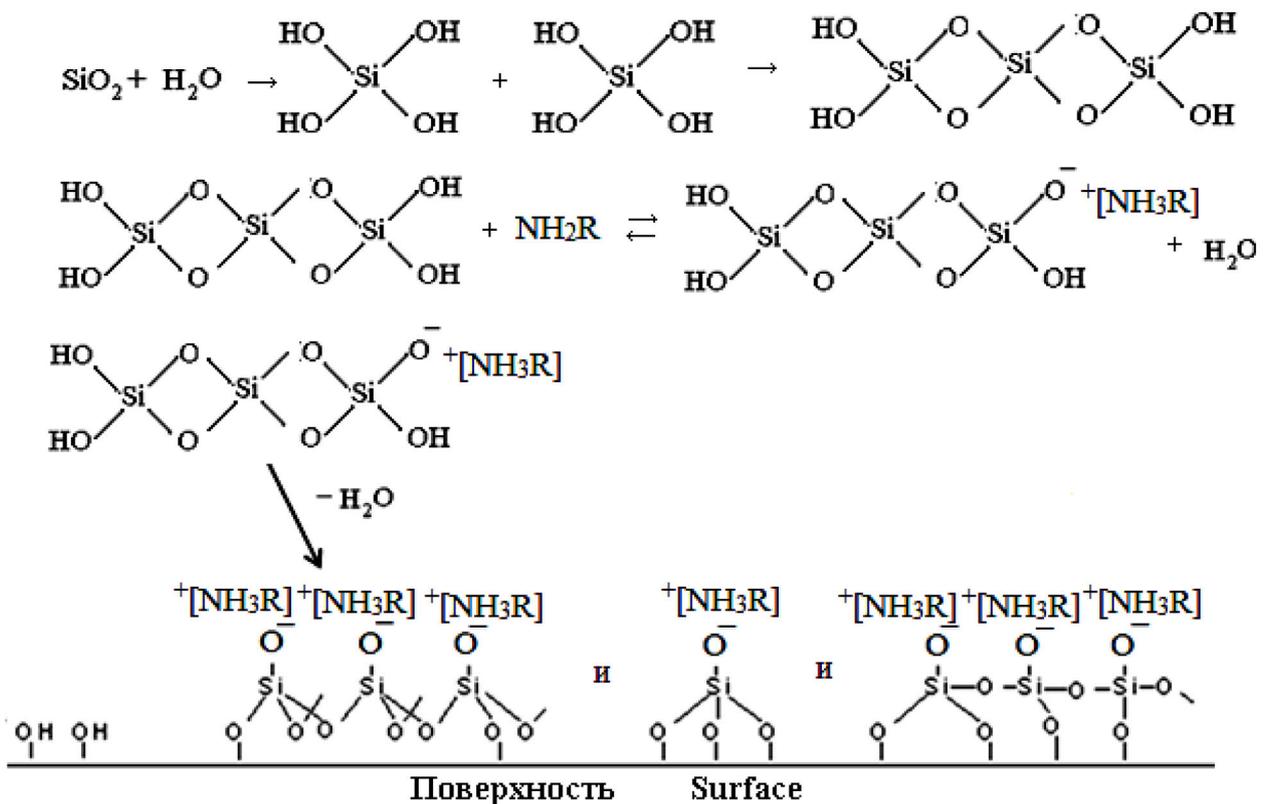


Рис. 6. Механизм образования связи кремнийорганического покрытия с металлической поверхностью
Fig. 6. The mechanism of formation of a bond silicone coating with the metal surface

наилучшей влагостойкостью обладают покрытия на основе силиката ПА: защитная способность покрытий, сформированных в растворах на основе силикатов ТМА, ДЭА и ПА, после выдержки в воде снижается на 70, 30 и 10 % соответственно.

Согласно литературным рекомендациям была исследована возможность повышения влагостойкости покрытий за счет включения в них ионов церия [3]. Установлено, что дополнительная обработка покрытий в течение 1-3 мин в растворе, содержащем 1,6-3,2 г/л Се (III), с последующей сушкой при температуре 150°C повышает как защитную способность, так и влагостойкость покрытий (рис. 4). Например, защитная способность покрытий, полученных из растворов на основе силиката пропаноламина, возрастает с 30 до 50 сек, а снижение ЗСА после испытаний на влагостойкость составляет 5%. Введение ионов трехвалентного церия непосредственно в раствор силиката приводит к аналогичному эффекту, но при этом существенно снижается его стабильность – в течение нескольких часов раствор разрушается с образованием осадка кремниевой кислоты.

Улучшение защитных характеристик и влагостойкости покрытий объясняется включением ионов трехвалентного церия в состав покрытий. Это подтверждается РФЭ спектром, на кото-

ром наблюдаются два дублета (пики $\text{Ce}_{3d5/2}$ при 882.4 и 886.0 эВ), характерные для трехвалентного состояния церия и слабый пик при 916 эВ [4], указывающий на следовые количества Ce^{4+} (рис. 5).

Рентгенофотоэлектронные спектры свидетельствуют о наличии в покрытии протонированных атомов азота (пик N1s электронов при 400,7 эВ), что подтверждает образование силиката аммонийного соединения в процессе синтеза. Кроме того, РФЭ спектры выявили наличие связей Si-O и C-O (широкий пик O1s электронов с максимумом 533,4 эВ), а также связей O-Me (соответствующий пик с максимумом 530,0 эВ). С другой стороны ИК спектры Фурье подтвердили наличие связи Si-O-Me (размытый пик в области 960 cm^{-1}), что свидетельствует о наличии химических связей между покрытием и металлом основы.

Полученные результаты позволяют предположить следующий механизм формирования покрытий на металлической поверхности. Мелкодисперсный диоксид кремния в присутствии аминоспирта образует в воде стабильные золи поликремниевой кислоты, имеющей связи Si-O-Si. В процессе синтеза за счет донорно-акцепторных связей между аминоспиртом и поликремниевой кислотой образуется силикат аммонийного соединения, который в процессе сушки связывается с

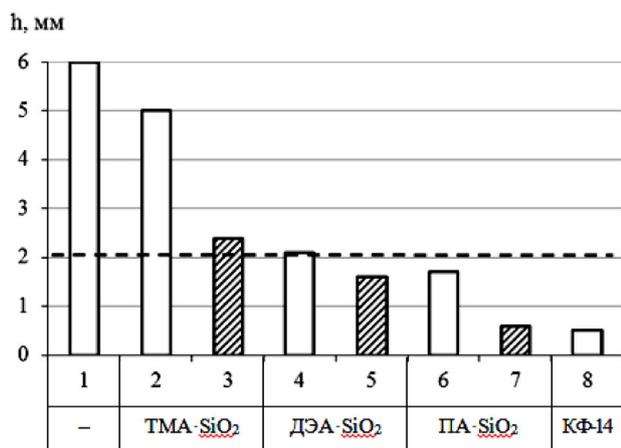


Рис. 7. Результаты коррозионных испытаний: 1. – без адгезионного подслоя; 2,3,4,5,6,7. – с кремнийорганическим адгезионным подслоем; 8. – с фосфатным адгезионным подслоем

□ – кремнийорганическое Пк;
▨ – кремнийорганическое церийсодержащее Пк

Fig. 7. The results of corrosion tests: 1. - without adhesive coating; 2,3,4,5,6,7. - with silicone adhesive coating, 8. - phosphate adhesive coating

□ – Silicone coating;
▨ – Silicone coating after testing for moisture resistance;

металлической поверхностью за счет образования связей Si-O-Me вследствие дегидратации силиката аммонийного соединения (рис.6).

Эллипсометрическим методом определено, что толщина формирующихся покрытий колеблется в интервале 70–200 нм.

Проведенные циклические коррозионные испытания показали, что наилучшими защитными свойствами обладают образцы с адгезионным подслоем, сформированным в растворе силиката пропаноламина: ширина распространения коррозии от надреза не превышает 0,5 мм для церийсодержащих покрытий, 1,6 мм – для Пк, не содержащих церий (рис. 7).

С учетом полученных результатов для разработки будущей технологии был выбран раствор на основе силиката пропаноламина $PA \cdot nSiO_2$. Установлено, что в растворе, содержащем 10–20 г/л $PA \cdot SiO_2$, при pH 10, температуре раствора 45–55°C и температуре последующей сушки 150–160°C в течение 1 мин на стальной поверхности осаждаются покрытия, удовлетворяющие по защитной способности и адгезии требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП.

Литература

1. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. Санкт-Петербург: Стройиздат, СПб., 1996. 216 с.
2. Кулюшина Н.В., Григорян Н.С., Мазурова Д.В., Калинин А.А., Меньшиков В.В., Ваграмян Т.А. Осаждение защитных покрытий из водных растворов силикатов органических оснований четвертичного аммония // Коррозия: материалы, защита. М., 2010. – № 10. – С. 42–47.
3. W.J. van Ooij, D. Zhu, V. Palanivel, J.A. Lamar, M. Stacy // Silicon Chemistry. 2006. – V. 3. № 1–2. – P. 11–30.
4. Eric B ^ eche, Patrice Charvin, Danielle Perarnau, St ´ephane Abanades and Gilles Flamant // Surf. Interface Anal. 2008. – № 40 – P. 264–267.

Сведения об авторах:

Кулюшина Надежда Викторовна, ассистент, кафедра композиционных материалов и технологий защиты от коррозии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Ми-усская пл., д.9., тел. 8(499) 978-94-51, E-mail: 3436@mail.ru

Kulyushina Nadezhda, assistant, Composite materials and technologies of protection against corrosion Dept., Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miuskaya sqv. 9, tel. 8(499)978-94-51, E-mail: 3436@mail.ru

Митина Анастасия Николаевна, студентка.
Mitina Anastasiya, student.

Ваграмян Тигран Ашотович, профессор, зав. кафедрой композиционных материалов и технологий защиты от коррозии, тел. 8(499) 978-95-42, E-mail: vag-mayn@muctr.ru

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

Григорян Неля Сетраковна, доцент, кафедра технологии электрохимических процессов, тел. 8(499)978-94-51, E-mail: ngrig108@mail.ru.

Grigoryan Nelya, Associate Professor, Electrochemical eng. Dept., tel. 8(499)978-94-51, E-mail: ngrig108@mail.ru

Гулько Юрий Кузьмич, заведующий кафедрой Неорганической химией и химией материалов; Тринити Колледж, Университет Дублина, Дублин 2, Ирландия тел. 318963543, E-mail: igounko@tcd.ie

Gunko Yuri, Head of Dept. «Inorganic chemistry and materials chemistry» Trinity College Dublin, College Green, Dublin 2, Ireland, tel. 318963543, E-mail: igounko@tcd.ie

УДК 621.357

Новый метод исследования химической устойчивости конструкционных полимеров в гальванических растворах

Попов А.Н., Асеева А.В.

Ключевые слова: электроосаждение; химическая устойчивость полимеров; гальванические растворы; пластификаторы; конструкционные материалы; поляризационные измерения.

Предложен метод исследования химической устойчивости полимерных конструкционных материалов в гальванических растворах. Метод заключается в определении качества покрытий, осаждённых в пробах электролитов после определённых временных интервалов их прокачки через полимерный шланг. Высказано предположение, что ухудшение качества покрытий после определённого времени прокачки связано с вымыванием пластификаторов из структуры шлангов. Вольтамперометрические измерения, являющиеся частью этого метода, подтвердили это предположение.

New method of chemical resistance study of polymers for plating solutions.

Popov A. N, Aseeva A.V.

Key words: electrodeposition; chemical resistant; polymers; plating solutions; flexibilizer; measurements of polarization.

A new method for studying chemical resistance of polymers used for hoses or plating tanks design is considered. The method consists in the determination of the quality of coatings deposited from samples of baths studied after certain pumping time intervals through a polymer hose made of PVC. Using acid copper plating bath (Fig.1) it is clear that (Fig.1-3) samples of the solution before (№1) and after the pumping during 14, 21 and 28 days (№4 to 6) gives normal dull copper coating, while pumping during 2 hrs or 7 days (№2-3) gives dark coating with burning. Darkening of the coating observed after 2 hrs of 7 days of pumping demonstrates that the bath is out of order probably due to the extraction of plasticizers from the hose structure. Further pumping up to 28 days leads gradually to the restoration of the initial quality of the coatings. It confirms that gradual extraction of those components ceases, while the extracted components are removed from the solution either due to oxidation or coagulation in the course of the filtration. At the same time, appearance of the hose remains without visible change (Fig. 4). After 2 hrs of the contact between the hose and the solution a sharp jump in the cathode polarization for copper deposition was observed (Fig. 6, curve 3,4) and this indicators to the presence in the solution of some compounds which inhibit the deposition of copper. The same polarization study of nickel solution does not show significant change of polarization of the nickel plating process (Fig. 5). These data allow to make a conclusion that nickel plating solution can be recommended to be used with studied PVC hoses, but copper plating solution should not be used with the same PVC hoses. Presented data allow to recommend the described method for the evaluation of chemical resistance of polymers in a plating solution even in case of full mechanical stability of polymer parts of plating equipment. This method allows to prevent unexpected breakdown of plating solutions after long-term contact with some new polymers hose or polymers plating tank.

Введение

Важной проблемой современной гальванотехники является изучение химического сопротивления полимерных конструкционных материалов не только с точки зрения механической прочности, определяемой по ISO6252 (ISO 22088-2:2006) [1, 2], но и с точки зрения возможного влияния выходящих из полимеров в раствор компонентов (прежде всего пластификаторов) на работоспособность электролитов [3]. При этом выход таких компонентов в агрессивные гальванические растворы может не влиять на механические свойства полимера, определяемые методами, предусмотренными ISO 6252, и формально определяющими химическую устойчивость полимера в данном растворе.

В ходе внедрения современного гальванического оборудования в отечественную промышленность было обнаружено, что некоторые полимеры, особенно содержащие много пластификаторов, не разрушаясь механически, могут негативно влиять на свойства электролитов, вызывая необходимость их сброса в сточные воды и замены на новые. Многие полимеры, например ПВХ, в гальванике применяются для разных целей: при изготовлении ванн, трубопроводов, специального технологического оборудования (камер фильтрации, насосов и т.д.), шлангов, в том числе с различными видами армирования, гибких вставок – компенсаторов в трубопроводах и др. Один и тот же полимер, формально имеющий (по таблице устойчивости) одинаковую стойкость в одном и том же растворе, в действительности, может иметь абсолютно разные физико-химические и физико-механические свойства и по-разному вести себя в одном и том же агрессивном растворе по отношению к свойствам электролита, в зависимости от применяемых пластификаторов и метода изготовления изделия.

Для выявления возможного разрушения полимерных конструкционных материалов гальванического оборудования был разработан метод, основанный на получении катодных поляризационных кривых при электроосаждении покрытий из исследуемых электролитов до и после контакта электролита с испытуемым полимером. Предложенный метод дополняет традиционный метод определения химической стойкости полимеров по ISO22088-2:2006 (механическое растягивание образца полимера в агрессивной среде),

Целью данной статьи является описание и обоснование нового метода.

Особенность метода заключается в следующем. В процессе контакта исследуемого полимера с гальваническим раствором в последнем появляются новые химические вещества, выходящие из

полимера. При этом ни внешний вид, ни геометрия полимерного изделия могут не изменяться даже на микроскопическом уровне. В то же время сравнение кинетических особенностей процесса электроосаждения металла в исходном растворе и в растворе после контакта с полимером позволяет зафиксировать выход химических веществ из полимера в раствор.

Методика эксперимента

Исследовали влияние продуктов выхода пластификаторов из шлангов, изготовленных из ПВХ марки KURI TEC K7130 «POLYWIRE» фирмы KURIYAMA, на работоспособность сернокислых электролитов меднения и никелирования, используемых в российской промышленности.

Составы исследованных электролитов, г/л:

Электролит никелирования (№ 1): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 240, H_3BO_3 30, NaCl 30.

Электролит меднения (№ 2): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 200, H_2SO_4 50.

Для приготовления растворов сернокислого меднения и никелирования навески компонентов растворяли в дистиллированной воде в отдельных колбах. Затем каждый электролит доводили дистиллированной водой до заданного объема – 10 л. Электролит № 2 прокачивали через упомянутые шланги при комнатной температуре. Отбирали пробы (по 250 мл) электролита до прокачки, затем после прокачки через 2 часа, 7, 14, 21 и 28 суток. То же делали и для электролита №1, но пробы отбирали через 2 часа, 7, 14, 21, 28, 36, 43, 105, 120, 134, 148 и 162 суток. Из каждой пробы осаждали медные или никелевые покрытия при комнатной температуре и плотности тока, соответственно, 2 А/дм² для меди и 1 А/дм² для никеля. Электролиты №1 и №2 в процессе прокачивания через шланги непрерывно фильтровали при помощи системы фильтрации LABMASTER CL4A5V (США), изготовленной из ХПВХ, с картриджем 4 дюйма и пористостью 5 мкм. Скорость прокачки составляла 900 л/час. Предварительно было установлено, что контакт с ХПВХ (система фильтрации) и полиэтиленом (ванна с электролитом) не влияет на работу электролита. Образцы покрытий получали на катодах из медной фольги с поверхностью 10 см². Катоды обезжиривали венской известью, промывали дистиллированной водой, активировали в 10%-м растворе серной кислоты, промывали дистиллированной водой, сушили с помощью фильтровальной бумаги и в сушильном шкафу. В электролите меднения использовали медные аноды, в электролите никелирования – никелевые.

Поляризационные кривые были получены с помощью потенциостата IPC – Pro, который был

присоединен к персональному компьютеру (ПК) и к цилиндрической ячейке объемом 250 мл.

В качестве рабочего электрода при снятии катодных поляризационных кривых осаждения никеля или меди использовали медные пластины, предварительно покрытые никелем или медью соответственно, площадь поверхности которых составляла 1 см². Для определения потенциала рабочего электрода использовали капилляр Лужина и насыщенный хлорид - серебряный электрод сравнения. Катодные поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 1 мВ/с. Вспомогательным электродом служила платиновая игла.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Внешний вид образцов медных покрытий, осаждённых до и после прокачки, представлен на рис. 1. Из рис. 1 видно, что образцы до прокачки (№1) и после прокачки в течение 14, 21 и 28 суток (№№ 4-6) имеют светло-матовое медное покрытие, а образцы после прокачки в течение 2 часов и 7 суток

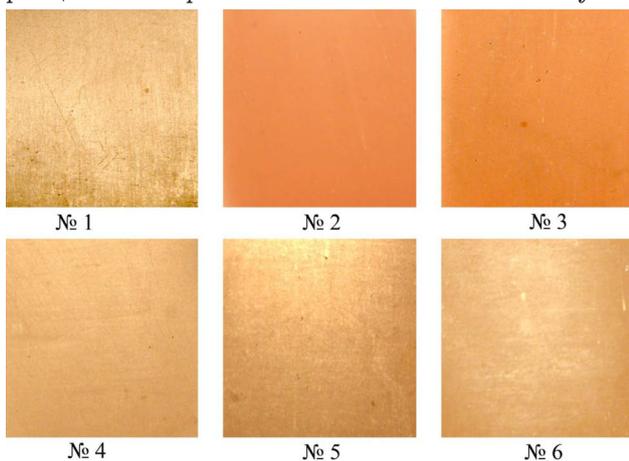


Рис. 1. Зависимость качества медных покрытий, полученных из электролита №2, от времени прокачки раствора через шланги из ПВХ марки POLYWIRE. Условия электролиза: t 220 °С, i 2 А/дм². Макрофотография x2 оригинал 2x2.5 см.

Образцы: №1 – до прокачки. После прокачки: №2 – в течение 2 часов; №3 – в течение 7 суток; №4 – в течение 14 суток; №5 – в течение 21 суток; №6 – в течение 28 суток.

Fig. 1. Quality of copper coatings, obtained from bath No. 2 vs. time of solution pumping through hosepipe of PVC, brand mark POLYWIRE. Conditions of electrolysis: t 220 °C, i 2 ASD. Macro shot x2, Original sample 2x2.5 cm.

Samples: №1 - before pumping. After pumping: №2 – for 2 hours; №3 - for 7 days; №4 - for 14 days; №5 - for 21 days; №6 - for 28 days.

(№№2-3) – темно-матовое, с подгаром. Внешний вид образцов медных покрытий при увеличении в 126 раз на микроскопе НЕОРНОТ-32 представлен на рис. 2. Для наглядности приведен график зависимости качества медных покрытий от времени прокачки (рис.3). Потемнение покрытий, полученных после прокачки электролита через шланги из ПВХ в течение 2-х часов, свидетельствует о выходе электролита из строя предположительно из-за вымывания пластификаторов из структуры шлангов. При увеличении времени прокачки до 7-и суток покрытия остаются тёмными и шероховатыми. Дальнейшая прокачка электролита до 28 суток постепенно приводит к восстановлению

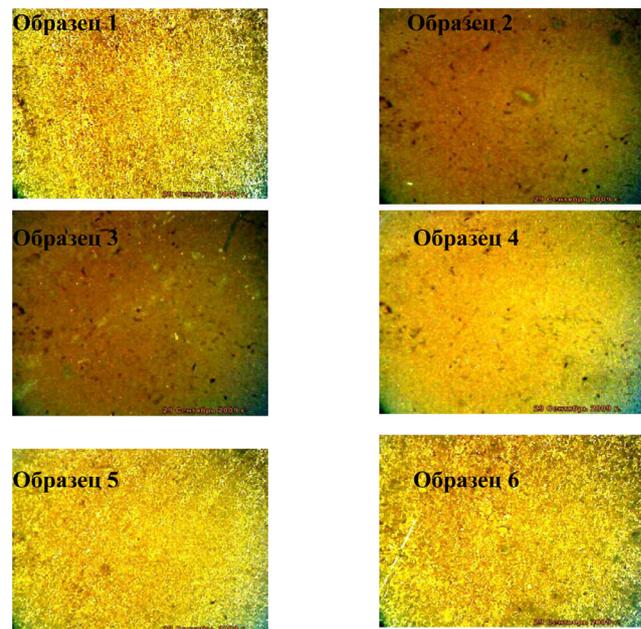


Рис.2. Фотографии (металлографический микроскоп НЕОРНОТ-32) медных покрытий, полученных в электролите состава: CuSO_4 200г/л, H_2SO_4 50г/л при t 22°С, i 2 А/дм², δ 5мкм, увеличение в 126 раз. Образцы: №1 – электролит без прокачки через шланги из ПВХ марки Polywire «KURI TEC K7130», №2 – электролит после прокачки через те же шланги в течение 2-х часов; №3 – то же в течение 7 суток, №4 - то же в течение 14 суток, №5 - то же в течение 21 суток, №6 - то же в течение 28 суток.

Fig.2. Photos (obtained by Optical Microscope NEORHOT-32) of copper coatings obtained from solution: CuSO_4 200g/l, H_2SO_4 50g/l, t 22°С, i 2 ASD, δ 5mkm, amplification: x 126.

Samples: № 1 – solution without contact with PVC hosepipe brand mark Polywire «KURI TEC K7130; № 2 –solution after contact with the same hosepipe for 2 hr; № 3 – the same after contact for 7 days; № 4 - the same after contact for 14 days; № 5 - the same after contact for 21 days; № 6 - the same after contact for 28 days.

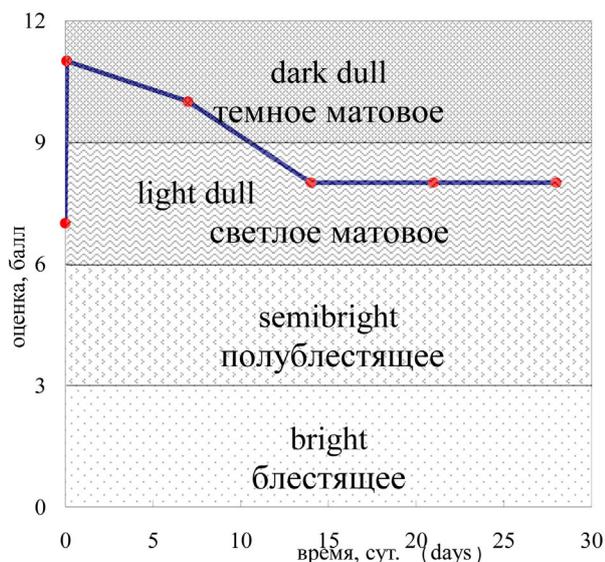


Рис. 3. Зависимость качества медных покрытий, полученных из электролита №2, от времени прокачки электролита через шланги из ПВХ марки POLYWIRE. Условия электролиза: t 22°C, i 2 А/дм².

Fig. 3. Quality of copper coatings, obtained from bath No. 2 vs. time of solution pumping through hosepipe of PVC, Type POLYWIRE. Conditions of electrolysis: t 22°C, i 2 ASD.

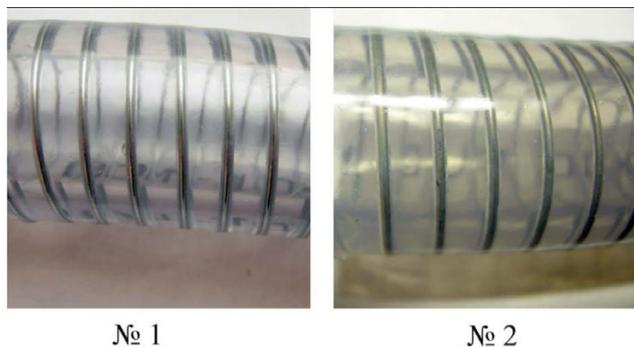


Рис. 4. Внешний вид шланга из ПВХ марки POLYWIRE до (№1) и после(№2) выдержки в электролите №2 в течение 70 суток.

Fig. 4. Piece of PVC hosepipe POLYWIRE before (No 1) and after (No 2) contact with solution No 2 for 70 days.

исходного качества покрытий. Это свидетельствует о том, что выход органических компонентов происходит только с внутренней поверхности шлангов. При этом постепенное вымывание этих компонентов прекращается, а вымытые компоненты выводятся из электролита либо за счет окисления, либо за счет их коагуляции и выведения из раствора в процессе его фильтрации. На рис. 4 показано, что за 70 суток выдержки шланга из ПВХ в электролите №2 его внешний вид не изменяется и лишь поверхность становится чуть более матовой.

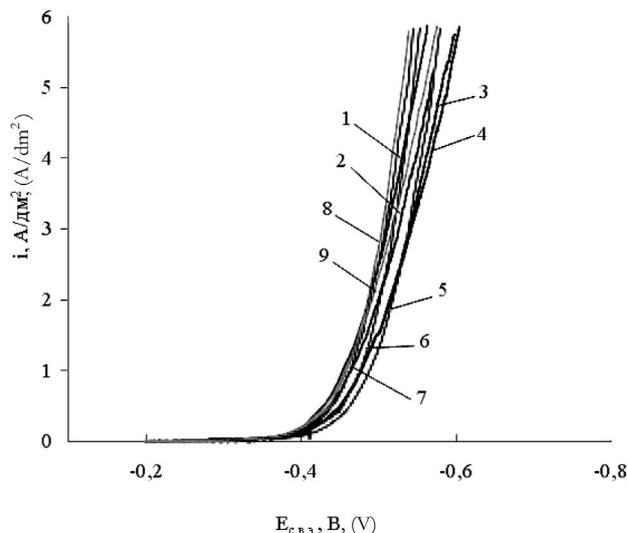


Рис. 5. Поляризационные кривые осаждения никеля из электролита № 1, прокаченного через ПВХ шланги марки POLYWIRE. t 60°C. 1,2 - до прокачки. Прокачка: 3,4 - в течение 21 суток; 5,6,7 - в течение 148 суток; 8,9 - в течение 162 суток.

Fig. 5. Polarization curves of Nickel electrodeposition from solution No 1, being pumped through PVC hosepipe POLYWIRE, t 60°C. 1,2 - before pumping. Pumping: 3,4 - for 21 days; 5,6,7 - for 148 days; 8,9 - for 162 days.

В случае электролита никелирования качество покрытий, полученных из электролита никелирования (№1), не изменилось после прокачки раствора через те же шланги в течение 162 суток.

На рис. 5 и 6 приведены поляризационные кривые для электролитов меднения и никелирования. Как видно из поляризационных кривых, полученных в электролите никелирования, в процессе прокачки кинетика восстановления ионов никеля практически не меняется. Это подтверждается и качеством контрольных образцов, которое не ухудшается.

В случае электролита меднения, при увеличении времени контакта электролита со шлангами наблюдается резкое увеличение поляризации при электроосаждении меди, что однозначно свидетельствует о появлении в растворе новых соединений, ингибирующих процесс осаждения меди. С ростом времени контакта раствора со шлангами поляризация и, соответственно, ингибирование увеличивается. На 28-й день прокачки раствора через шланги на кривых обнаружено повышение скорости меднения, что можно объяснить постепенным истощением источника ингибитора (предположительно пластификатора) и постепенным его выведением из раствора за счет окисления и фильтрации электролита. Эти данные коррелируют с постепенным улучшением ка-

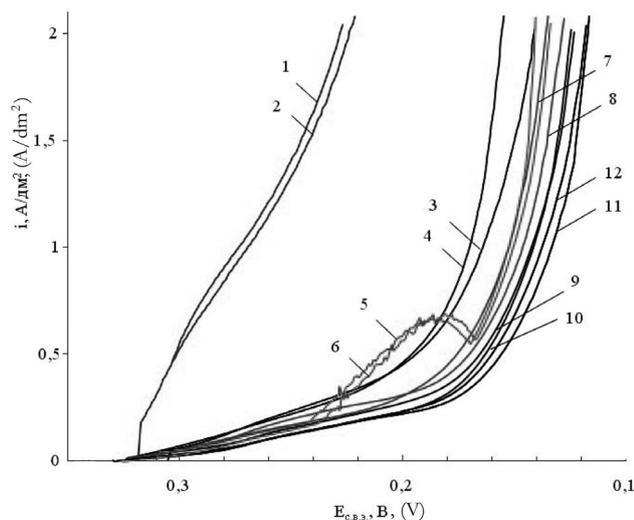


Рис. 6. Поляризационные кривые осаждения меди из электролита № 2, прокаченного через шланги марки POLYWIRE. t 22°C. 1, 2 - до прокачки, Прокатка: 3, 4 - течение 2 часов; 5, 6 - в течение 28 суток; 7, 8 - в течение 7 суток; 9, 10 - в течение 14 суток; 11, 12 - в течение 21-х суток.

Fig. 6. Polarization curves of Copper electrodeposition from solution No 2, being pumped through PVC hosepipe POLYWIRE, t 22°C. 1, 2 - before pumping. Pumping: 3, 4 - for 2 hours; 5, 6 - for 28 days; 7, 8 - for 7 days; 9, 10 - for 14 days; 11, 12 - for 21 days.

чества покрытий по мере роста времени прокачки раствора через шланги.

Приведенные результаты говорят о том, что для сохранения работоспособности гальванического процесса имеет значение не только механическая устойчивость конструкционного полимера в агрессивном электролите, но и исключение вымывания каких-либо компонентов полимера из его структуры. В данном случае, указанные шланги пригодны для применения с исследованным электролитом никелирования, но не могут быть рекомендованы для исследованного электролита меднения.

Заключение

На основе приведенных исследований можно рекомендовать изучение влияния новых полимеров, применяемых в качестве конструкционных

материалов гальванического оборудования, не только на механическую прочность в агрессивных электролитах, но и на процесс электроосаждения металлопокрытий, включая его кинетику. Можно предположить, что поляризационные измерения при электроосаждении покрытий до и после контакта раствора с новыми полимерами позволят определить, имел ли место выход компонентов полимера в раствор электролита. Данный метод позволил исключить несовместимость нового внедряемого в российскую промышленность оборудования с отечественными электролитами.

Список литературы

1. Международный стандарт ISO 6252. Второе издание 15.08.1992
2. Пластики – Определение растрескивания под действием напряжения со стороны окружающей среды (ESC) (ISO 22088-2:2006) «Старение, химическая устойчивость, устойчивость к воздействию окружающей среды», 2006
3. Асеева А.В., Попов А.Н. Разработка метода снижения сбросов экологически опасных электролитов в производстве печатных плат// Гальванотехника и обработка поверхности, 2009. – Т. XVII, №3. – С.35-40

Сведения об авторах

Попов Андрей Николаевич, проф., д.х.н., кафедра Безопасности жизнедеятельности, РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047, Россия, Москва, Миусская пл. 9. +7-495-9681049, E-Mail: popov@rusobr.ru

Асеева Анна Викторовна, ассистент, +7-499-2592455, E-mail: anna@popovconsulting.com

Andrey Popov, Prof., Doctor of Chemical Science, Dept. of Life Security, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Russia, Moscow, Miuskaya sq. 9

+7-495-9681049, E-Mail: popov@rusobr.ru

Anna Aseeva, assistant. +7-499-2592455, E-mail: anna@popovconsulting.com

Научно-производственное предприятие «СЭМ.М»

**Основным видом деятельности НПП «СЭМ.М» является
обеспечение надежной и высококачественной работы
гальванических производств**

в рамках решения этой задачи

НПП «СЭМ.М» осуществляет:

- Разработку и внедрение в промышленности электрохимических технологий,
отвечающих современным техническим и экологическим требованиям
- Производство блескообразующих добавок и композиций **ЦКН** для гальванических
процессов:
 - обезжиривание химическое и электрохимическое
 - травление
 - цинкование
 - хромирование радужное, бесцветное, с голубым оттенком
 - хромирование на основе соединений хрома (III)
 - никелирование
 - хромирование
 - оловянирование и сплавы олова
 - меднение
 - холодное чернение сталей
- Сервисное сопровождение внедряемых процессов

ЦКН® - зарегистрированный товарный знак НПП «СЭМ.М»
(Рег.свид. № 178933)

*Надежность и качество нашей продукции обеспечили ей широкую
известность — потребителями нашей продукции являются многие предприятия
различных регионов России и Белоруссии*

**НПП «СЭМ.М» — это стабильное качество,
разумная ценовая политика,
квалифицированные консультации.**

Мы поможем сделать Вашу гальванику лучше!

Контактная информация:

Т/факс (499)978-6195, 978-5651

<http://bestgalvanik.ru>

E-mail: semm@online.ru

производство выпрямителей

ПУЛЬСАР

Надежное оборудование для
современных технологий

Качество покрытия – ровная, без пульсаций, форма тока на выходе позволяет получать более качественное, равномерное покрытие деталей;

Защищенность – герметичная, полностью экранированная конструкция позволяет устанавливать выпрямители непосредственно у ванны;

Надежность – высокая степень защиты от перегрева, перегрузок и короткого замыкания;

Удобство эксплуатации – невысокие масса и габариты, отсутствие водяного охлаждения позволяют упростить обслуживание выпрямителя;

Автоматизация процессов – управление и программирование от компьютера, либо от пульта;

Экономичность – более низкое потребление электроэнергии по сравнению с тиристорными выпрямителями, высокий КПД во всем рабочем диапазоне от 85 до 93%;

Эргономичность – интуитивно понятная система управления и индикации режимов работы.



Ведущие производители гальванических линий
выбрали выпрямители “Пультсар”

150007, Россия, г. Ярославль, ул. Университетская, 21

Телефон: (4852) 741-121, 741-567

e-mail: commerce@navicom.yar.ru

www.navicom.yar.ru



УДК: 66.087.4
ГРНТИ 87.35.

ОБЗОР

Перспективные электрохимические процессы в технологиях очистки сточных вод

I. Электрофлотационный метод

**Харламова Т. А., Колесников А. В., Бродский В. А.,
Кондратьева Е. С.**

Ключевые слова: сточные воды, очистка, электрофлотация.

Первая часть настоящего обзора посвящена электрофлотационному методу очистки промышленных сточных вод. Рассмотрено современное состояние данного метода на основе анализа литературы за период с 2005 по 2012 годы. Обсуждаются новые данные научных исследований, направленных на повышение эффективности процесса. Показана возможность использования электрофлотации для обработки многокомпонентных систем сточных вод.

Review

Advanced electrochemical methods of waste water treatment

Harlamova T. A., Kolesnikov A. V., Brodsky V. A., Kondratieva E. S.

Key words: waste water, treatment, electroflotation.

The first part of the review is devoted to method of electroflotation for industrial waste water treatment. The current state of the method based on analysis of the literature from 2005 to 2012 is discussed. New research data on possibilities of improvement of process electroflotation efficiency and use it for multi-component system waste water treatment are presented.

Введение

Начиная с середины прошлого века вопросу очистки сточных вод уделяется серьезное внимание. Задача очистки сточных вод является исключительно многогранной и в зависимости от состава и природы загрязняющих примесей решается различными физико-химическими методами, среди которых успешно зарекомендовали себя электрохимические методы.

Несмотря на то, что последние требуют часто высоких затрат электроэнергии, они оказываются оправданными при решении ряда конкретных проблем и поэтому продолжают исследоваться по разработке новых процессов электрохимической очистки сточных вод и нахождению путей снижения расхода электроэнергии. Анализ литературных данных за последние несколько лет свидетельствует о достаточно интенсивном развитии таких электрохимических методов как электрофлотация, электрокоагуляция, деструктивное окисление, а также их сов-

местное использование с другими физико-химическими методами. Каждый из перечисленных методов имеет свои достоинства и недостатки, свою область применения и поэтому требует отдельного рассмотрения. Первая часть обзора посвящена электрофлотационному методу [1-3].

Электрофлотационный метод

Первые сведения об электрофлотации появились в 60-70 е годы, когда стало известно что процесс флотации протекает более интенсивно под действием электролизных газов, чем под действием инертных газов или воздуха [1]. Метод позволяет выделять нерастворимые в воде нефтепродукты, смазочные масла, трудно растворимые соединения тяжелых и цветных металлов, находящихся в стоках в виде устойчивой эмульсии или тонкой дисперсии. Были сконструированы первые электрофлотаторы, которые получили практическое использование для очистки стоков.

Электрофлотация успешно зарекомендовала себя как метод, обеспечивающий высокое качество

очистки сточных вод при не очень высоких затратах электроэнергии и эффективность при извлечении токсичных веществ органического и неорганического происхождения, находящихся в растворе в мелкодисперсном состоянии (размер частиц ~несколько мкм). Под действием электролизных газов (H_2 и O_2) примеси всплывают на поверхность, а если они несут электрический заряд (например, масло), то возможен электрофорез: в электрическом поле заряженные частицы движутся к электродам. Протекание окислительно-восстановительных реакций на электродах маловероятно из-за использования низких плотностей тока, однако этот вопрос в литературе практически не освещен.

С 2005 по 2012 года технология электрофлотации получила существенное развитие благодаря работам, проводящимся в МГТУ им. Баумана и РХТУ им. Менделеева. Так, разделение анодных и катодных газов с использованием диафрагментных электрофлотаторов повысило их производительность почти в два раза [2,3].

Исследования по электрофлотационной очистке сточных вод с применением малоизнашиваемых анодов (ОРГА) от загрязнений в виде взвесей (гидроксиды и фосфаты металлов) и эмульсий (нефтепродукты, масла, ПАВ) явились основой создания многоцелевых электрофлотаторов производительностью до $10 \text{ м}^3/\text{ч}$ с энергозатратами не выше $0,2-0,5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$ [4]. Разработанные технологии нашли отражение в монографии [5].

Метод электрофлотации имеет определенные технологические преимущества перед другими методами. По сравнению с обычной флотацией следует выделить высокую степень дисперсности газовых пузырьков, обеспечивающую эффективность прилипания к ним нерастворимых примесей и возможность извлечения частиц дисперсной фазы различных размеров, а по сравнению с реагентным и электрокоагуляционным методами - исключение вторичного загрязнения воды анионными и катионными остатками [6]. Отмечаемый при электрофлотации высокий бактерицидный эффект [6,7] присутствует, как правило, при использовании любых электрохимических методов и широко используется в практике обеззараживания питьевой воды [8].

Исследования, направленные на интенсификацию и повышение эффективности электрофлотации

Извлечение ПАВ и нефтепродуктов. Известно, что нефтепродукты и ПАВ, попадая в водоемы в концентрациях, превышающих ПДК, образуют на поверхности воды пленку, которая препятствует газовому обмену между водой и атмосферой, снижая степень насыщения воды кислородом, что приводит к нарушению экосистемы в водоемах [9].

В работе [10] выявили влияние природы ПАВ на извлечение бензина из модельных сточных вод, содержащих нефтепродукты (масло, бензин) и их композиции, эмульсии моторных топлив (дизельное топливо и бензин АИ-92), а также ПАВ различных типов, приведенные ниже:

анионные - алкилбензосульфат натрия (А-40), додецилосульфат натрия (NaDDS) и додецилосульфат натрия (NaDBS);

катионные - алкилбензилдиметиламмоний хлорид (катамин АБ), алкилдиметил(2-гидроксиэтил) аммоний хлорид (катинол), тетрадецилтриметиламмоний бромид (ТДТМАБ), гексадецилтетраметиламмоний бромид (ГДТМБ), дидецилметиламмоний хлорид (септапав);

неионогенные - синтанол ДС-10, ОС-20, оксанол ЦС-100, полиэтиленоксид ПЭО-1500.

В качестве коагулянтов традиционно использовали сульфат алюминия. Анализ экспериментальных данных показал, что присутствие анионных ПАВ (NaDDS и NaDBS) приводит к понижению суммарной степени извлечения примесей бензина и ПАВ в сравнимых условиях, что по мнению автора [10] является следствием формирования адсорбционных слоев из ПАВ, препятствующих адгезии газовых пузырьков. В то же время введение впервые для вод указанного состава алюмокремниевое коагулянта-флокулянта (АКФК) в концентрации не более $2,5 \text{ мг}/\text{л}$ повышает степень извлечения бензина в среднем с 3-6% до 83% в присутствии NaDDS и до 85% в присутствии NaDBS (рис.1).

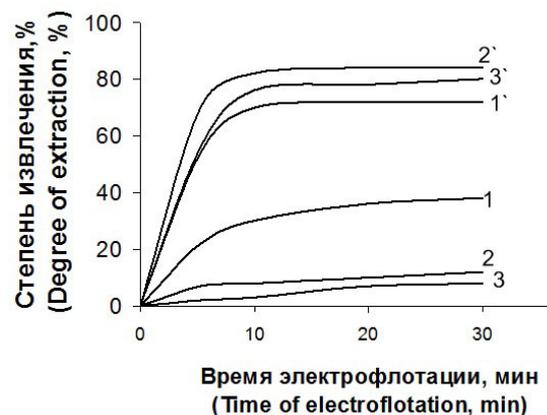


Рис. 1. Кинетические кривые электрофлотационной очистки растворов: бензин АИ-92 $2,5 \text{ мл}/\text{л}$, ПАВ $100 \text{ мг}/\text{л}$, Na_2SO_4 $1 \text{ г}/\text{л}$, АКФК $2,5 \text{ мг}/\text{л}$, pH 5,5-7,5, i $0,4 \text{ А}/\text{л}$. 1. - бензин, 2. - бензин/NaDDS, 3. - бензин/ NaDBS без предварительной реагентной обработки; 1', 2', 3' - в присутствии АКФК.

Fig. 1. Kinetic curves of electrofloatation treatment of solutions: gasoline АИ-92 $2,5 \text{ ml}/\text{l}$, SAS $100 \text{ mg}/\text{l}$, Na_2SO_4 $1 \text{ g}/\text{l}$, ASiFC $2,5 \text{ ml}/\text{l}$, pH 5,5-7,5, I $0,4 \text{ A}/\text{l}$. 1. - gasoline, 2. - gasoline /NaDDS, 3. - gasoline/NaDBS without reagents treatment; 1', 2', 3' - with ASiFC

Определен диапазон при менения электрорфлотации: метод эффективен для извлечения ПАВ при их исходной концентрации не более 200 мг/л и моторных топлив при их концентрации до 1500 мг/л. Оптимальные концентрации АКФК составляют 2,5 – 10 мг/л, $Al_2(SO_4)_3$ – 50 мг/л, а флокулянта (Суперфлок А-100) – 2 мг/л при степени извлечения примесей органического характера 85-90%. В присутствии анионных ПАВ целесообразно применение сульфата алюминия, а для извлечения примесей неионогенных и совместного извлечения катионных и анионных ПАВ – АКФК. Для очистки стоков от примесей дизельного топлива и композиции ПАВ, содержащих оксанол ЦС-100 необходимо увеличение дозы АКФК до 10 мг/л.

Извлечение труднорастворимых соединений (гидроксидов и фосфатов) меди, никеля, цинка и железа в присутствии ПАВ. Внедрение многочисленных новых технологий нанесения защитных и декоративных покрытий приводит к постоянному усложнению состава сточных вод и возрастанию экологической нагрузки на окружающую среду [11,12]. В РХТУ им. Д. И. Менделеева проведены комплексные исследования по электрорфлотационной очистке многокомпонентных стоков гальванического производства; проанализи-

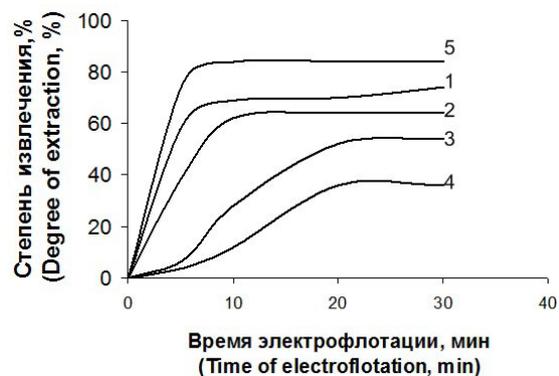


Рис. 2. Зависимость степени извлечения $Zn(OH)_2$ от концентрации ПЭО-1500 при электрофлотации. Zn^{2+} 50 мг/л, Na_2SO_4 1г/л, pH 9,5, i_v 0,4 А/л
Fig. 2. Dependence of extraction degree of $Zn(OH)_2$ on concentration of PEO-1500 at electroflotation. Zn^{2+} 50 mg/l, Na_2SO_4 1 g/l, pH 9,5, i_v 0,4 A/l

зировано влияние ряда физико-химических факторов на эффективность электрорфлотационного метода и рассмотрены примеры его использования в практике водоочистки, в том числе в комбинации с другими методами.

В работе [13] объектами исследований служили коллоидно-дисперсные растворы, содержащие труднорастворимые *гидроксиды и фосфаты металлов цинка, меди, железа и никеля.* Исследовано влияние ПАВ различной природы на процесс их электрорфлотационного извлечения. Выявлено

аномально сильно ингибирующее действие неионогенного ПАВ – ПЭО-1500, усиливающееся по мере роста его концентрации. Результаты таких исследований на примере $Zn(OH)_2$ приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что при увеличении концентрации ПЭО-1500 в растворе от 2 мг/л до 100 мг/л степень извлечения (α , %) $Zn(OH)_2$ снижается почти в ≈ 2 раза.

Определение степени извлечения ПАВ из растворов, содержащих гидроксиды в одинаковых условиях (pH 5,0-6,5; С ПАВ 100 мг/л; С гидр. 100 мг/л, i_v 0,4-0,6 А/л, τ 10-15 мин) показало, что для извлечения анионных ПАВ (додецилсульфата и додецилбензолсульфоната натрия) наиболее предпочтительно использование коагулянта на основе сульфата алюминия. Степень извлечения достигает 70%. Для извлечения неионогенных ПАВ более эффективно использование АКФК. Степень очистки составляет для синтанола АЛМ-10 – 68%, для препарата ОС-20 – 80% и для оксанола ЦС-100 – 58%. Наличие катионных и анионных ПАВ в водных растворах, содержащих ионы меди и железа, повышает степень извлечения как ионов металлов (99%), так и ПАВ за счёт их сорбции на поверхности гидроксидов. Степень извлечения некоторых ПАВ может достигать 50-60% [14].

В отличие от *гидроксидов металлов* электрорфлотационное извлечение *фосфатов* соответствующих металлов (Zn^{+2} , Cu^{+2} и Ni^{+2}) сопряжено с затруднениями, особенно в присутствии неионогенных ПАВ [13]. В цитируемой работе были замерены значения ζ -потенциала и средние гидродинамические радиусы коллоидных частиц гидроксидов и фосфатов металлов, что позволило получить экспериментальное доказательство влияния ПАВ на агрегативную устойчивость мицеллярных структур. *Катионные* ПАВ (10-100 мг/л) заметно, в среднем на 10-15 мВ, повышают ζ -потенциал дисперсной фазы, *анионные* ПАВ снижают его на 20-25 мВ, а *неионогенные* ПАВ мало влияют на заряд поверхности частиц. Однозначного влияния ПАВ различного типа на средние гидродинамические радиусы коллоидных частиц не обнаружено, поэтому этот вопрос требует дополнительного исследования.

При добавлении к системе гидроксид-ПАВ эмульсий масла и дизельного топлива эффективность удаления дисперсной фазы снижается в среднем на 30-35%.

Роль поверхностных характеристик дисперсной фазы и состава среды на эффективность электрофлотации.

Проанализирована [15] возможность интенсификации и повышения эффективности электрорфлотационного метода не только за счет регулирования режимов процесса, но и путем

изменения размера и заряда частиц. Кроме того, сфера изучаемых объектов дополнена сульфидами, фосфатами и карбонатами Co и Mn. Исследовано влияние состава среды, pH раствора (6-12), присутствие фоновых солей, температуры (20-90°C) и присутствия флокулянтов на величину ζ -потенциала и размер частиц дисперсной фазы, а также влияние этих факторов на степень извлечения труднорастворимых соединений из модельных и промышленных сточных вод.

Установлено, что в присутствии таких анионов-осадителей, как CO_3^{2-} , PO_4^{3-} и S^{2-} , средний гидродинамический диаметр частиц (d_{ср.}) в 1,2 – 2,0 раза меньше, а ζ -потенциал принимает более отрицательное значение, чем в присутствии OH^- анионов, что в частности видно из данных в приведенной ниже таблице 1 для труднорастворимых солей никеля.

Анализ экспериментальных данных показал, что наиболее эффективно извлекаются крупные частицы с небольшим отрицательным за-

рядом ζ -потенциала (гидроксиды и карбонаты) и затруднено извлечение мелкодисперсных частиц с высоким отрицательным зарядом ($\zeta \leq -25$ мВ), характерным для фосфатов и сульфидов металлов. Введение в раствор флокулянтов приводит к росту d_{ср.} в среднем в 1,5-2,0 раза (табл.2).

В ранних работах по электрофлотации влиянием неорганических солей (обычно хлоридами и сульфатами) пренебрегали. Детальное изучение этого вопроса [15] продемонстрировало достаточно заметное влияние сильных электролитов в диапазоне концентраций от 0,1 до 100 г/л на размер частиц дисперсной фазы и эффективность их извлечения. Сильные электролиты, особенно при высоких концентрациях (до 100 г/л) способны до 60% понижать размер частиц и до 50% снижать качество очистки. Из данных табл.5 и рис.4 видны затруднения извлечения коллоидных частиц из растворов, содержащих нитрат-анионы из-за сильного уменьшения размера частиц в их присутствии.

Таблица 1. Влияние природы иона-осадителя на размер, ζ -потенциал и степень извлечения труднорастворимых солей никеля

Table 1. Effect of the nature of an ion precipitator on the size, ζ -potential and degree of extraction of hardly soluble nickel salts

N п/п Parameter	Параметр	Природа иона-осадителя Nature of an ion precipitator			
		OH^-	CO_3^{2-}	PO_4^{3-}	S^{2-}
1	d _{ср.} мкм (mkm)	50	34	27	43
2	ζ , мВ	-1	-7	-25	-41
3	α ,% (2 мин.) (2 min.)	70	25	4	2
4	α ,% (10 мин.) (10 min.)	98	91	40	23

Таблица 2. Влияние природы флокулянта и иона-осадителя на средний размер частиц дисперсной фазы (d_{ср.})

Table 2. Effect of the nature of flocculant and an ion precipitator on the average size of particles of a disperse phase

N, п/п	Природа иона-осадителя Nature of an ion precipitator	Природа флокулянта Nature of flocculant			
		-	Анионный Anionic Superfloc A-137	Катионный Cationic Superfloc C-496	Неионный Non ionic Superfloc N-300
1	OH^-	50	75	80	73
2	CO_3^{2-}	34	85	77	81
3	PO_4^{3-}	27	80	69	59

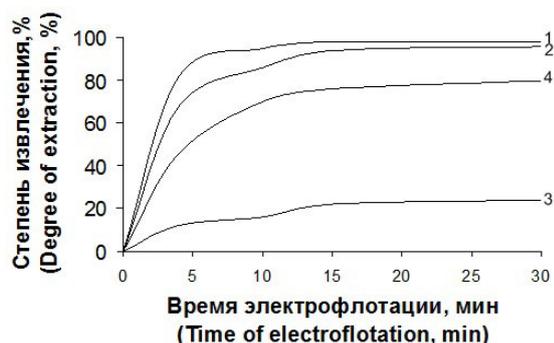


Рис.3. Кинетические зависимости степени извлечения частиц гидроксида Ni (Ni^{2+} 50 мг/л) в зависимости от природы электролита (100 мг/л):

1. – без электролита, 2. – NaCl, 3. – NaNO₃, 4. – Na₂SO₄, i_v 0,4 А/дм²

Fig. 3. Kinetic of extraction Ni(OH)₂ particles from electrolyte (100 mg/l) of different nature: 1. – without electrolyte, 2. – NaCl, 3. – NaNO₃, 4. – Na₂SO₄, i_v 0,4 A/dm²

При повышении температуры раствора от 20 до 90°C степень извлечения частиц дисперсной фазы снижается. Это можно проследить на примере извлечения катионов меди (рис.4). Эта тенденция хорошо известна из курса коллоидной химии [16] и согласуется с рядом других работ, из которых можно отметить работы Сухарева Ю.А. с сотр. (ФГБОУ ВПО «ЮУрГУ» (НИУ)). Неблагоприятное влияние повышения температуры на устойчивость пены объясняется десорбцией пенообразователя с межфазной поверхности и понижением вязкости дисперсной среды.

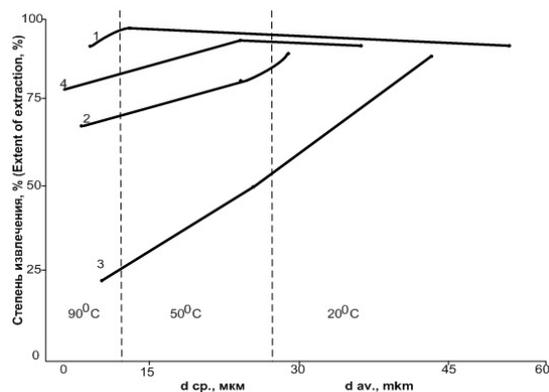


Рис.4. Зависимость максимальной степени извлечения меди от среднего гидродинамического диаметра частиц дисперсной фазы в растворах электролитов с температурой 20, 50 и 90°C. Электролиты как на рис.3

Cu^{2+} 50 мг/л, i 0,2 - 0,4 А/дм², pH 9,0 - 9,5.

Fig.4. Dependence of the maximum degree of copper extraction on the average hydrodynamic diameter of particles of disperse phase in solutions of electrolytes with a temperature 20, 50 and 90°C. Electrolytes as in Fig. 3.

Cu^{2+} 50 мг/л, i 0,2 - 0,4 А/дм², pH 9,0 - 9,5

Влияние блескообразующих добавок на электрофлотационное извлечение гидроксидов металлов. В [13] проведены пробные опыты по влиянию блескообразующих органических добавок, вводимых в электролиты для улучшения свойств защитно-декоративных покрытий (ЦКН-11, ЦКН-12, ЦКН-14), на электрофлотационное извлечение гидроксида Ni в зависимости от времени. Наиболее значимые результаты представлены графически на рис.6.

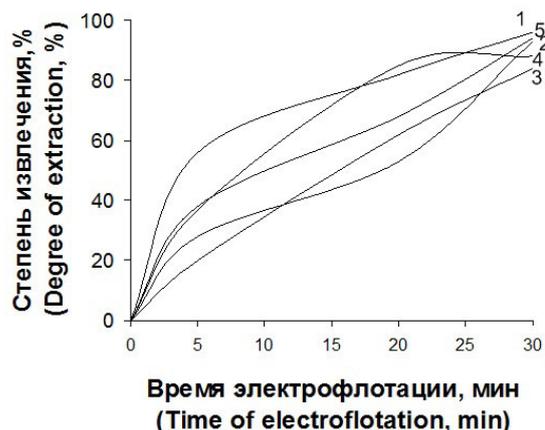


Рис.5. Влияние блескообразующих добавок (ЦКН-11, ЦКН-12 и ЦКН-14) на степень извлечения Ni^{2+} , pH 10,5, Ni^{2+} 50 мг/л, ЦКН 1 мл/л, i_v 0.4 А/л

1. - ЦКН-12, 2. - ЦКН-11, 3. - ЦКН-14, 4. – смесь ЦКН, 5. – без ЦКН

Fig.5. Influence of brightening agents ЦКН-11, ЦКН-12, ЦКН-14 on Ni^{2+} extraction degree. pH 10,5, Ni^{2+} 50 мг/л, ЦКН 1 мл/л, i_v 0.4 А/л

1. - ЦКН-12, 2. - ЦКН-11, 3. - ЦКН-14, 4. – mixture ЦКН, 5. – without ЦКН

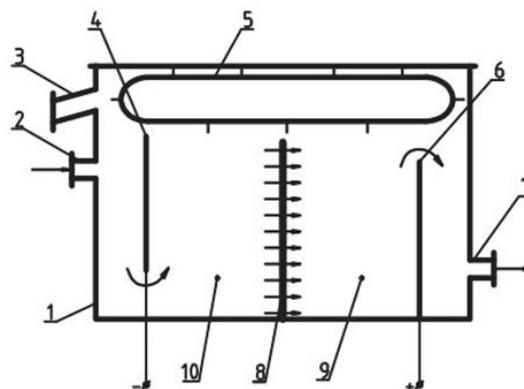


Рис. 6. Схема электрофлотационного аппарата с проницаемой перегородкой. 1 – корпус аппарата; 2 – входной патрубков; 3 – патрубок вывода пенного продукта; 4 – катод; 5 – пеногон; 6 – анод; 7 – выходной патрубок; 8 – проницаемая перегородка; 9 – анолит; 10 – католит.

Fig.6. Scheme of electroflotation device with permeable membrane. 1. – body; 2.-inlet fitting; 3.- output fitting for froth product; 4.- cathode; 5.- foam expeller; 6.- output fitting; 7.- permeable membrane; 8.- anolyte; 9.- catholyte.

Извлечение кальция и магния из воды с высоким содержанием солей жесткости и минеральных солей. Новым перспективным направлением применения метода электрофлотации является использование его для снижения общей жесткости как природных и технологических вод, так и как способ регенерации элюатов ионного обмена [17]. Определены технологические параметры и подобраны флокулянты для извлечения ионов кальция и магния из растворов с высоким содержанием солей жесткости (5,5 – 25 мг-экв/л). Отмечается, что флокулянт Praestol 2540 интенсифицирует процесс извлечения катионов: для сульфатов и карбонатов с концентрацией до 10 г/л степень извлечения повышается на 30%, а для хлоридов и нитратов с концентрацией до 100 г/л – на 40%.

Комбинированные методы очистки сточных вод

Продолжаются работы, направленные на повышение эффективности процесса электрофлотации в комбинации с другими методами.

В работе [18] изучался процесс электрофлотации в комбинации с электрокоагуляцией для очистки сточных вод с ХПК от 780 до 1000 мг/л (ПАВ 55-75 мг/л, pH 4 - 9) в лабораторной электрохимической ячейке, которая имела два концевых электрода из титана (катод и анод), между которыми располагались три пластины из алюминия. Последние устанавливались таким образом, чтобы образовывался лабиринт, через который протекала сточная вода. В результате биполярной работы алюминиевых пластин образуется коагулянт - $Al(OH)_3$, а роль флотирующего агента выполняет выделяющийся на катоде водород. После электрохимической обработки стоки поступают в сепаратор. За общее время обработки 10 мин максимальное снижение ХПК достигало 80%, ПАВ - 98%, мутности - 99% при плотности тока $1,6 \cdot 10^{-2}$ А/см².

В результате опытных испытаний [19] продемонстрировано, что степень очистки сточных вод производства белково-витаминных концентратов повышается, когда электрофлотационной очистке предшествует электрокоагуляция. В качестве растворимых анодов рекомендуется использование пластин из нержавеющей стали и алюминия. Последовательную обработку электрокоагуляцией, а затем ЭФ предлагают авторы [20] для очистки питьевой воды.

Представляет интерес метод, в котором для очистки цианосодержащих сточных вод предложено совмещение электрофлотационного метода с реагентным [21]. Цианосодержащие сточные воды гальванических производств после усреднения и коррекции pH до pH 10,5 – 11,5 обрабатываются раствором гипохлорита натрия, а затем поступают в электрофлотатор, где происходит одновременно разрушение цианидных комплексов металлов, окисление цианид-ионов до нетоксичных продуктов CO_2 и N_2 и удаление дисперсных веществ. Остаточная концентрация цианид-ионов не превышает 0,01 - 0,05 мг/л, а степень удаления дисперсных частиц не менее 98%.

Конструкции электрофлотаторов

Конструкции электрофлотаторов постоянно совершенствуются. С целью повышения эффективности очистки сточных вод сконструирован комбинированный электрофлотомембранный аппарат проточного типа, совмещающий прямоточную флотацию и противоточную электрофлотацию [22]. Сточная вода одновременно со сжатым воздухом подается через мембранный блок в камеру флотации. Такая конструкция позволяет получать более мелкие газовые пузырьки и увеличить скорость их всплытия. Модульная установка продемонстрировала степень извлечения гидроксидов металлов (Ni, Fe, Zn, Cu) 80-90% и успешно прошла апробацию в непрерывном режиме на сточных водах гальванического предприятия.

Повышение качества очистки достигается при использовании усовершенствованного электрофлотационного аппарата с проницаемой перегородкой между электродами (рис.6) [19].

Для предотвращения создания в электрофлотационном аппарате взрывоопасной смеси H_2 и O_2 и возможность раздельного их использования предложены два вариан-

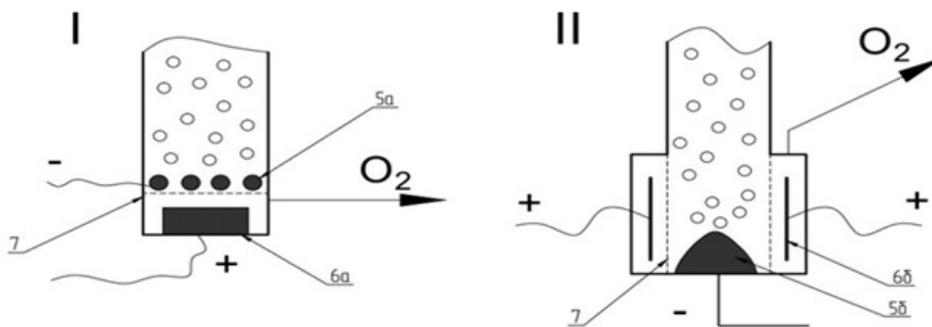


Рис. 7. Конструкция узла электролиза: I – 5а – катод (сетка из стальных прутков 3мм); 6а – анод (графит); 7 – диафрагма; II – 6б – анод (Ni); 5б – катод (графит), 7 – диафрагма.
Fig.7. Design of unit of electrolysis: I – 5а – cathode (mesh of steel rod 3mm); 6а – anode (graphite); 7 – diaphragm; II – 6б – anode (Ni); 5б – cathode (graphite); 7 – diaphragm

та узла электролиза с горизонтальным и вертикальным расположением электродов и диафрагмы (рис. 7) [2].

Заключение

Как показано в настоящем обзоре, возможность использования электрофлотации для очистки сточных вод продолжает привлекать внимание исследователей. Несомненно перспективность применения метода для очистки многокомпонентных сточных вод, содержащих ПАВ различных типов в концентрации до 200 мг/л, металлы (в виде труднорастворимых соединений) до 300 мг/л, нефтепродукты (масло и ДТ) до 2.5 мг/л, для снижения общей жесткости с 5,5 – 25 мг-экв/л до остаточной – 1.2 мг/л. При этом метод электрофлотации более эффективен для снижения кальциевой жесткости. Обработку вод рекомендуется вести при объемной плотности тока 0,2 – 0,6 А/л в течение не более 30 минут, рН очищаемых стоков должно быть преимущественно 9 – 11, в присутствии флокулянтов и коагулянтов. Затраты электроэнергии для очистки многокомпонентных стоков в оптимальных условиях в среднем составляют 0,25-0,50 кВт.ч/м³, что не превышает значения для одно- и двух- компонентных систем компонента.

Учитывая, что снижение концентрации токсичных веществ электрохимическими методами до ПДК в большинстве случаев экономически не оправдано, то в предлагаемых технологиях предусмотрена стадия доочистки (сорбционная, мембранная и др.) [10,13,15,17]. Авторы [23] для сточных вод гальванического производства предложили новые алюмосиликатные фильтрующие материалы, эффективные для стоков сложного многокомпонентного состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках Госконтракта № 14.518.11.7057 от 20 июля 2012 г. по мероприятию 1.8 ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы».

Литература

1. Мамаков А.А. Современное состояние и перспективы применения электрофлотации веществ. Кишинев. Изд-во «Штиинца» 1975. - 160 с.
2. Ксенофонтов Б.С., Бондаренко А.В., Капитонова С.Н. Разработка электрофлотационных аппаратов и их испытание // Электронное научно-техническое издание. Наука и образование. 7 июля. 2012. Режим доступа: <http://www.technomag.edu.ru>.

3. Электрофлотационный аппарат // Ксенофонтов Б.С., Капитонова С.Н., Бондаренко А.В., Старостин И.И. Патент N2011127516, заявл. 06.07.2011, опублик. 27.12.2011.
4. Электрофлотационный модуль глубокой очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов / РХТУ - экономике России. Завершенные науч. разработки: Справочник // М.: Изд-во РХТУ. 2002. - С. 93.
5. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Вараксин С.О., Кисиленко П.Н., Кокарев Г.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. - М.: Химия. - 2007. - 175 с.
6. Павлов Д.В., Вараксин С.О. Утилизация промывных вод систем обезжелезивания // Экол. пр-ва. - 2011. - № 1. - С.57-59.
7. Khelifa A., Moulay S., Naceur A.W. Treatment of metal finishing effluents by the electroflotation technique // Desalination. -2005. -V. 181, № 1-3. - P. 27 – 33.
8. Бахир В.М. Электрохимическая активация – 2012: Новые разработки и перспективы. Водоснабжение и канализация. Май-июнь 2012. - С.65.
9. Павлов Д.В., Вараксин С.О., Колесников В.А., Васильев Р.Н. Универсальная технология очистки сточных вод от нефтепродуктов // Сантехника. 2011. - N3. - С. 32-37.
10. Бондарева Г.М. Разработка электрофлотационного процесса извлечения поверхностно-активных веществ и моторных топлив из водных стоков. Автореф. дисс. к-та хим. наук. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2010. - 16с.
11. Быкова Я.П., Ермоленко Б.В. Задача оптимального проектирования системы очистки сточных вод гальванического производства // Химическая технология. 2009. - Т.10.№ 10. - С.623-630.
12. Баличенко О.И. Электрохимические методы, предлагаемые для очистки иловой воды от ионов тяжелых металлов // Вестник донецкой национальной академии строительства и архитектуры. 2011. - N5(91). - С.50. Режим доступа: http://donnasa.edu.ua/ru/publishing_house/vestnik.
13. Колесников А.В. Влияние поверхностно-активных веществ на электрофлотационное извлечение трудно растворимых соединений меди, никеля, цинка в процессах очистки сточных вод. Дисс. к. т. н., М. РХТУ им.Д.И.Менделеева. - 2012. - 160с.
14. Воробьева О.И., Колесников А.В., Бондарева Г.М. Электрофлотационный процесс извлечения ПАВ из жидких техногенных отходов. - Всероссийская конференция «Актуальные научно-технические проблемы химической

безопасности». – М. – 18-19 мая 2011. – Тезисы докладов. – С.88.

15. Бродский В.А. Роль поверхностных характеристик дисперсной фазы и состава среды в интенсификации и повышении эффективности электрофлотационного процесса очистки сточных вод. Дисс. к. т. н., М. РХТУ им.Д.И.Менделеева. – 2012. – 190 с.

16. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия. : Учебник для техникумов.-2-е изд., перераб. и доп. –М.: Химия. – 1988. – 288 с.

17. Марченко О.В. Разработка электрофлотационной технологии извлечения соединений кальция и магния из воды с высоким содержанием солей жесткости и минеральных солей: дис.канд.техн.наук. М. РХТУ им. Д.И.Менделеева. – 2010. – 158 с.

18. Ge Jiantuan, Qu Jiuhui, Lei Pengju, Liu Huijuan. New bipolar electrocoagulation-electroflotation process for the treatment of laundry wastewater Separ. and Purif. Technol. 2004. – 36, N 1, – P. 33–39.

19. Ксенофонтов Б.С., Капитонова С.Н., Бондаренко А.В. Электрофлотационная обработка сточных вод микробиологических производств// Электронное научно-техн.издание. Наука и образование. 10 окт.2011.Режим доступа: <http://www.technomag.edu.ru>.

20. Горшков А.С., Кокурин В.Б., Сабатович В.Е. Способ электрохимической очистки питьевой воды и устройство для его реализации. Пат. России 2417951, МПК С022F 1/463 (2006.01). Оpubл.10.05.2011.

21. Павлов Д.В., Кисиленко П.Н., Колесников В.А. Очистка сточных вод гальванических производств судостроительных предприятия // Водоснабжение и канализация. – Май-июнь 2012. – С.52.

22. Павлов Д.В. Интенсификация и повышение эффективности электрофлотомембранного процесса очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Дисс. к. т. н., М. РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2009. – 16с.

23. Левкин Н.Д., Комиссаров Н.С., Мухина Н.Е. Сорбционная очистка сточных вод гальванического производства // Безопасность жизнедеятельности. 2012. – N12. – С.45.

Сведения об авторах

Харламова Татьяна Андреевна, профессор, д.т.н., кафедра химии, МГГУ, Москва, Ленинский проспект, д.6., тел. 8(916)878-75-73, E-mail: harlamova_tanya@list.ru

Колесников Артём Владимирович, научный сотрудник, к.т.н., технопарк «Экохимбизнес 2000+», РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9., тел. 8(985)243-46-46, E-mail: artkoles@list.ru

Бродский Владимир Александрович, научный сотрудник, к.т.н., кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, тел. 8(916)207-71-99, E-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

Кондратьева Екатерина Сергеевна, инженер 1-ой категории, технопарк «Экохимбизнес 2000+», тел. 8(903)167-01-73, E-mail: maska_07@list.ru

Harlamova Tatyana, Professor, doctor of chem. Sci., Department of Chemistry, Moscow State Mining University, Moscow, Leninsky Prospect, 6., Tel. 8(916)878-75-73, E-mail: harlamova_tanya@list.ru

Artem Kolesnikov, Researcher, Ph.D., Techno park "Ecochembusiness 2000 +" Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miuskaya Sq., 9., Tel. 8 (985) 243-46-46, E-mail: artkoles@list.ru

Vladimir Brodsky, Researcher, PhD, Dept. of Electrochemical Eng. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, tel. 8 (916) 207-71-99, E-mail: vladimir_brodsky@mail.ru

Ekaterina Kondratieva, engineer first category, "Ecochembusiness 2000 +" Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, tel. 8 (903) 167-01-73, E-mail: maska_07@list.ru

Совещание по гальванотехнике в Кирове (2012)

С 2 по 4 октября 2012 г. в г. Кирове состоялось XV Международное совещание «Совершенствование технологии гальванических покрытий», организованное кафедрой технологии электрохимических производств (ТЭП) ФГБОУ ВПО «Вятский государственный университет» при участии Министерства образования и науки Российской Федерации, Российского химического общества им. Д.И. Менделеева, Секции электрохимии научного совета по физической химии РАН, Российского общества гальванотехников и специалистов в области обработки поверхности и защиты от коррозии.

В докладе зав. кафедрой ТЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева В.Н. Кудрявцева были рассмотрены современное состояние и тенденции развития гальванического производства в России и за рубежом. В последующих выступлениях эта тема была конкретизирована. Так, профессор кафедры ТЭП РХТУ В.И. Харламов выступил с докладом «О роли проектирования в создании современного гальванического производства»; зав. кафедрой ТЭП ВятГУ проф. С.В. Шишкина ознакомила слушателей с возможностями мембранных технологий в решении проблем гальванического производства; представитель ООО «Гальванические технологии» (г. Нижний Новгород) К.А. Горбунов представил обстоятельную информацию о практике применения на предприятиях современных технологических процессов. Доклады менеджера фирмы Kraft Powercon (Швеция) Михаила Брандта и ведущего специалиста ООО «Гальванические технологии» (Нижний Новгород) В.В. Ананченко были посвящены новейшим разработкам выпрямителей для гальванических производств. В перерыве между заседаниями доцент кафедры ТЭП ВятГУ В.И. Мамаев ознакомил участников совещания с опытом и особенностями эксплуатации выпрямителя фирмы Kraft Powercon в лабораторных условиях.

С интересом было встречено сообщение профессора кафедры ТЭП ВятГУ Ю.П. Хранилова с критикой установленных в г. Кирове волевым порядком чрезмерно жестких нормативов сброса меди и цинка в горколлектор сточных вод. На совещании прошла серьезная и актуальная дискуссия по вопросу – что считать нанотехнологией в гальванотехнике (участники: В.Н. Кудрявцев, РХТУ; А.С. Егоров, Тамбовский государственный технический университет; В.Л. Коваленко, Украинский государственный химико-технологический университет, г. Днепропетровск). Тематика докладов сотрудников кафедры – организатора совещания (С.В. Шишкиной, Е.А. Желонкиной, А.Д. Девятьяровой) затрагивала различные аспекты безотходных технологий в гальванотехнике.



Участники совещания (слева направо: В.В. Окулов (ООО «АРБАТ», г. Тольятти), В.Н. Кудрявцев (РХТУ), В.И. Мамаев (ВятГУ))

Всего в изданных к совещанию тезисах докладов представлены 62 публикации из 32 вузов, научных организаций и фирм России и ближнего зарубежья (Украина, Беларусь, Молдова).



Выступает В.Л. Коваленко (Днепропетровск)

Профессор Хранилов Ю.П.



60 лет Хомченко Ивану Гавриловичу

Исполнилось 60 лет генеральному директору научно-производственного предприятия «ЭКОМЕТ» Хомченко Ивану Гавриловичу. Иван Гаврилович после окончания в 1975 году кафедры электрохимии МГУ им. М.В.Ломоносова сразу поступил в аспирантуру. В апреле 1979 года защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук, посвященную электрохимическому исследованию платиновых и палладиевых электродов в водно-органических и органических средах.

С 1979 г. Хомченко И.Г. работал в Московском государственном вечернем металлургическом институте вначале на кафедре общей и неорганической химии, а с 1986 г. - доцентом кафедры коррозии и защиты металлов. Во время преподавательской работы Иван Гаврилович читал лекции по курсам общей и органической химии, теории коррозионных процессов, методам защиты металлов от коррозии, а также по вопросам экологии современного производства. Под его руководством было выполнено более 100 дипломных работ. Он написал целый ряд учебных пособий по химии и защите металлов от коррозии. Большой популярностью в стране пользуются книги Ивана Гавриловича: «Общая химия» (учебник для колледжей, ранее — техникумов), задачник по химии для поступающих в вузы (написан совместно с отцом — Хомченко Г.П.), задачник для средней школы, задачник для колледжей, методика решения задач по химии и другие. Эти книги постоянно переиздаются и пользуются спросом у учащихся школ, колледжей, высших учебных заведений, абитуриентов.

Иван Гаврилович постоянно занимается научной работой и научно-техническими разработками. Вначале областью интересов была теоретическая электрохимия (вопросы теории двойного электрического слоя, кинетика электрохимических реакций в водно-органических растворах), в дальнейшем он переключился на работы в области электроосаждения металлов, защиты от коррозии и гальванотехники. Всего он является автором более 150 печатных работ в области электрохимии, гальванотехники и методики преподавания химии, авторских свидетельств и патентов.

В 1993 году Иван Гаврилович стал учредителем и генеральным директором ЗАО «ЭКОМЕТ», которое впоследствии было преобразовано в ООО «ЭКОМЕТ» и ООО НПП «ЭКОМЕТ». Начав с разработки и выпуска небольшими партиями блескообразующей добавки для щелочного электролита цинкования, предприятие стало многопрофильным, занимающимся практически всеми процессами в гальванике и химической обработке металлов, а также гальваническим оборудованием.

Под руководством И.Г.Хомченко и при его непосредственном участии в фирме «ЭКОМЕТ» было разработано более 100 новых технологических процессов нанесения покрытий, все технологии неоднократно внедрены на действующих предприятиях в различных городах России. С участием Ивана Гавриловича организовано производство химических компонентов для гальванического производства. Компания «ЭКОМЕТ» является одним из лидеров российского рынка в области гальванотехники. И.Г.Хомченко продолжает возглавлять ООО «ЭКОМЕТ» и ООО НПП «ЭКОМЕТ» и в настоящее время.

Иван Гаврилович реализует свои таланты не только в работе, но и в своих увлечениях. Он большой любитель театра, особенно - балета; является увлеченным аквариумистом и заядлым рыболовом, на профессиональном уровне занимается фотографией. Он является автором книги и ряда статей по вопросам аквариумистики, его снимки опубликованы в ряде журналов и книг.

Желаем Ивану Гавриловичу крепкого здоровья и дальнейших успехов в коммерческой, научно-технической и общественной деятельности.

Коллеги И.Г.Хомченко

Ivan G.Homchenko Celebrates His 60th Birthday

Ivan Homchenko, Director General of "Ecomet Co." graduated from the Dept.of Electrochemistry at the Moscow State University in 1975 and got degree of a Candidate of Sci. in 1975. Since 1979 he was working at the Moscow Evening Institute of metallurgy. He is an author of many

popular textbooks for high school and Universities. Since 1993 he is a founder of "Ecomet Co." which is now one of major suppliers of plating formulations and equipment. Over new processes 100 have been developed by this company and all of them have been implemented in plating industry in Russia. Apart from his major field of activity he has published several books on aquariums. His colleagues wish him good health and further success in all fields.



75 лет профессору Поповой С. С.

Исполнилось 75 лет доктору химических наук, профессору кафедры «Технология электрохимических производств» (ТЭП) Энгельсского технологического института (филиала) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. (ЭТИ СГТУ), Заслуженному работнику Высшей школы РФ Поповой Светланы Степановны.

С.С. Попова окончила Саратовский государственный университет в 1960 году, в 1963 году – аспирантуру и с 1969 года вся педагогическая и научная деятельность Светланы Степановны связана с Саратовским государственным техническим университетом. С.С.Попова является основоположником кафедры «Технология электрохимических производств» (ТЭП) ЭТИ (филиала) СГТУ и в течение 15 лет (с 1991 по 2006) была ее первым заведующим. К настоящему времени выпустила более 1500 специалистов в области химических источников тока и гальванотехники, которые успешно трудятся на предприятиях и учебных заведениях Саратовской области, Поволжья и России. Руководимая Светланой Степановной лаборатория электрохимической тех-

нологии целенаправленно занимается поиском и разработкой новых технологий модифицирования состава и свойств поверхностных слоев металлов и углеродистых материалов на основе метода катодного внедрения, что позволило создать пленочные материалы с уникальными свойствами и внести существенный вклад в развитие теории и технологии химических источников тока и функциональной гальванотехники.

Попова С.С. – автор более 660 научных трудов, в том числе 35 авторских свидетельств на изобретение, 8 патентов, 2 монографий, 13 учебных пособий монографического характера. Под руководством Поповой С.С. защищено 46 кандидатских диссертаций, подготовлено 6 докторов наук, Светлана Степановна отличается исключительной работоспособностью, целеустремленностью, преданностью науке. Постоянно находится в поиске новых идей и успешно реализует их. Щедро дарит свои знания, опыт студентам, аспирантам, сотрудникам.

По инициативе Поповой С.С. на базе кафедры ТЭП систематически проводятся Всероссийские научно-технические конференции по проблемам электрохимии и электрохимической технологии. Светлана Степановна являлась бесменным ответственным научным редактором 9 сборников научных трудов, в том числе «Современные электрохимические технологии» (1996, 2002), «Электрохимия мембран и процессы в тонких ионопроводящих пленках на электродах» (1999), «Перспективные полимерные и композиционные материалы. Альтернативные технологии» (1998, 2001), «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (2000, 2005, 2008, 2011).

Светлана Степановна замечательный педагог и воспитатель, требовательна к себе и подчиненным, активно занимается общественной работой: является экспертом федерального уровня, членом двух докторских советов при СГУ и СГТУ, председателем Экспертной комиссии ЭТИ СГТУ, членом ученого совета ЭТИ СГТУ.

С.С. Попова награждена многими государственными и отраслевыми наградами: медалью «Ветеран труда», 1987г., почетным знаком губернатора Саратовской области «За любовь к родной земле», 2000г. Указом Президента РФ в 2005 г. присвоено почетное звание «Заслуженный работник Высшей школы РФ».

Коллектив кафедры «ТЭП» поздравляет Светлану Степановну с юбилеем, желает ей творческого долголетия, крепкого здоровья, успехов в воспитании нового поколения ученых!

Коллектив кафедры ТЭП ЭТИ СГТУ

Professor Svetlana Popova 75th Anniversary

Dr. Svetlana Popova graduated from Saratov State University in 1960, then she was a post-graduate student for 3 years and created the Department of Electrochemical Engineering at Engels Institute of Technology. For the next 15 years she headed this department. During this period she has developed a number of new processes for the modification of surface layers of metals and carbon materials. New materials with unique properties have been created which are used in functional plating technology and in the production of batteries. She is an organizer of electrochemical conferences and an editor of several monographies. She has a number of state awards and is a member of several scientific councils. Her colleagues and friends wish her good health and creative work.



**АЛЕКСЕЮ КОНСТАНТИНОВИЧУ
КРИВЦОВУ – 90 лет**

28 января 2013 года исполнилось 90 лет со дня рождения и 65 лет со дня начала трудовой деятельности доктора технических наук, профессора Ивановского государственного химико-технологического университета Алексея Константиновича Кривцова.

Алексей Константинович поступил в Ивановский Химико-технологический институт в 1940 году, в августе 1941 года прервал учебу в связи с призывом в действующую армию. Возобновил учебу, демобилизовавшись в 1944 году. После завершения обучения был оставлен работать в институте старшим лаборантом кафедры электротехники.

В студенчестве его любознательность зани-

мали проблемы качества гальванических покрытий. Выполненные в те годы проф. Бахваловым Г.Т. работы показали перспективность применения в гальванотехнике реверсирования тока. Они и привели пытливого 25 летнего инженера к идее электронного регулирования процесса реверсирования, что позволило бы чисто электрическим путем воздействовать на качество гальванического осадка. Его замыслы с пониманием были восприняты профессором Леонидом Леонидовичем Кузьминым, аспирантом которого в ноябре 1948 года становится молодой исследователь. За три года напряженного труда была создана методика измерения потенциала при пульсирующем токе, разработана и построена специальная измерительная аппаратура и импульсный источник тока, позволившие изучать кинетику катодного осаждения металлов в нестационарных условиях. Результаты исследований стали фундаментом диссертации: «Осаждение металлов при пульсирующем токе», защищенной в 1952 году. В ней впервые изложены основы теории импульсного электролиза, была показана возможность получения качественных никелевых покрытий из кислых электролитов, загрязненных ионами положительных металлов. Она дала начало новому направлению в гальванотехнике «Нестационарному электролизу», которое успешно развивалось многочисленными учениками Алексея Константиновича. Его использование позволило получить зеркально блестящий сплав никеля с медью, пермаллоевую фольгу толщиной более 100 мкм, тонкомерную медную электролитическую фольгу, безградиентные тонкие магнитные пленки. Нестационарные электрические режимы позволили наносить гальванические покрытия сплавами металлов группы железа с вольфрамом, содержащими до 50% тугоплавкого компонента. Эти разработки были внедрены на ведущих предприятиях электронной промышленности Рязани, Новосибирска, Зеленограда.

С 1957 года Кривцов А.К. работает на вновь организованной кафедре технологии электровакуумных материалов, где читает курс радиотехники, принимает участие в создании лабораторного оборудования, не выпускавшегося промышленностью. В 1966 году он становится заведующим кафедрой ХТЭВМ. Все это десятилетие, несмотря на организационные трудности и занятость методической работой, он продолжал работу по нестационарному электролизу. В 1973 году Кривцов А.К. защитил докторскую диссертацию: «Исследование процесса электролитического осаждения металлов периодическим током», которая подвела итог двадцатилетних исследований и закрепила приоритет Ивановских электро-

химиков в области нестационарного электролиза.

В 1974 году он избирается заведующим кафедрой электротехники, которую возглавлял 15 лет. В этот период происходит оснащение кафедры новым лабораторным оборудованием, перевод лабораторного практикума на фронтальный метод, внедрение в учебный процесс компьютерной техники, разработка обучающих и контролируемых программ. Сотрудниками кафедры под руководством Кривцова А.К. в эти годы созданы технологии нанесения сплавов вольфрам-никель и вольфрам-кобальт на внутреннюю поверхность гребешковых камерных анодов мощных генераторных ламп, испытаны новые устойчивые электролиты нанесения легкоплавких припоев, а пилотная партия тонкомерной медной фольги, полученная в опытном производстве Государственного института цветных металлов по технологии, предложенной коллективом, возглавляемым Кривцовым А.К., по качеству превосходила импортную. По результатам исследований, выполненных под его руководством, опубликовано около 150 статей и тезисов докладов, коллективная монография «Нестационарный электролиз», получено более десяти авторских свидетельств, защищено 12 кандидатских диссертаций, по двум докторским диссертациям Кривцов А.К. был научным консультантом. Источник периодического тока, экспонировавшийся на ВДНХ СССР, отмечен серебряной медалью. Его работы в области нестационарного электролиза нашли международное признание. В 1975 году он был приглашен в Чехословакию, а в 1986 году в Болгарию, где знакомил местных ученых-электрохимиков с возможностями этого направления.

Участник Великой Отечественной войны Кривцов А.К. награжден орденом Отечественной войны второй степени и одиннадцатью медалями СССР и РФ.

У Алексея Константиновича Кривцова, видного электрохимика, педагога и методиста, председателя Совета ветеранов, председателя

экспертной комиссии университета и члена специализированного Совета по защите докторских диссертаций замечательный юбилей – девяностолетие и шестьдесят пять лет с начала трудовой деятельности.

С юбилеем Вас дорогой учитель, коллега и друг, бодрости и здоровья.

Многие Вам лета.

*От лица ивановских электрохимиков
Заведующий кафедрой электротехники ИГХТУ
доц. Котов В.Л.
Заведующий кафедрой технологии электрохимических производств проф. Балмасов А.В.*

90th Anniversary of Professor Alexey K.Krivtsov

Alexey K.Krivtsov, Professor of the Ivanov Institute of Chemical Technology celebrates on January 28th, 2013 his 90th birthday and 65th anniversary of work at the Institute. He was enrolled at this Institute in 1940 and since 1941 to 1944 was in the army. He returned to the Institute in 1944 and after the graduation he started his carrier at Department of Electrical Engineering. His area of research was concerned with PR electrodeposition just started at that time. By 1948 he developed a new current generator for pulse plating and since that time he has developed numerous processes, where pulse current was used to produce coatings with special properties/ A number of these processes were implemented in industry.

In 1973 he presented his thesis and got Dr.Sci degree and in 1974 was elected as a Head of the Department, which he occupied for 15 years. At that period numerous new processes and equipment were developed and many of them have been used on industrial scale. Now he is an active member of several councils and a chairman of veterans organization. His colleagues, friends and numerous pupils, wish him good health and further success in his work.

**Вышел из печати учебник «Теоретическая электрохимия»
2-е издание переработанное и дополненное**

Авторы: Ротинян А. Л., Тихонов К.И., Шошина И.А., Тимонов А.М.

Рекомендован (уполномоченным) Государственным образовательным учреждением высшего профессионального образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» в качестве **учебника** для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология».

В учебнике изложены проблемы теоретической электрохимии применительно к водным, неводным, расплавленным, твердым и полимерным электролитам. Основное внимание уделено строению растворов электролитов, двойному электрическому слою, электрохимической термодинамике и кинетике электродных реакций, а также традиционным и современным методам электрохимических измерений. Особенностью изложения является связь теоретических проблем с решением задач прикладной электрохимии во всем ее многообразии, в том числе и наноэлектрохимии.

Предназначен для студентов вузов по направлению «Химическая технология» 240100, профиль «Технология электрохимических производств», а также для аспирантов, научных и инженерно-технических работников электрохимической и смежных с ней отраслей промышленности.

494 с., 24 табл., 149 рис., список литературы 93 ссылки.

По вопросу приобретения обращаться по адресу:

ООО «ТИД «Студент»

Адрес: 109004 Москва, ул. Земляной Вал, д.64, стр.2, офис 717 (31), Телефон: (495) 915-08-96; E-mail sales student@mail.ru



ООО «СОНИС»

Современные химико-гальванические технологии

Москва • Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51, (499) 272-24-08 (факс)

<http://www.sonis-co.ru> • E-mail: info@sonis-co.ru

*Мы помогаем
цеховым
технологам
находить
оптимальные
решения!*



Скляренко Андрей Викторович
Исполнительный директор ООО «СОНИС»

ООО «СОНИС» поставляет
блескообразующие и другие
добавки, специальные
химические композиции
для различных процессов

- ОБЕЗЖИРИВАНИЕ
- ТРАВЛЕНИЕ
- ЦИНКОВАНИЕ (Zn)
- ХРОМАТИРОВАНИЕ
- МЕДНЕНИЕ (Cu)
- НИКЕЛИРОВАНИЕ (Ni)
- ХРОМИРОВАНИЕ (Cr)
- ФОСФАТИРОВАНИЕ
- ХОЛОДНОЕ ЧЕРНЕНИЕ

«Предприятие «РАДАН» (ООО)
190103, г. Санкт-Петербург, ул. 8-я Красноармейская,
20 (а/я 179)
т. +7 (812) 251-4917. т/ф +7 (812) 251-1348
E-mail: radan2000@mail.ru & radan@fromru.com

Предприятие «РАДАН» является инжиниринговой компанией и 17 лет специализируется на проектировании и монтаже с поставкой оборудования, проведению пусконаладочных работ и запуском в эксплуатацию:

- гальвано-химических производств и производств печатных плат на отечественном или импортном оборудовании
- очистных сооружений промышленных сточных вод от гальвано-химических производств, печатных плат, в том числе с полным или частичным возвратом воды в производство на повторное использование
- линий подготовки изделий под порошковые покрытия
- систем получения деминерализованной воды для любых производств

Работы выполняются при капитальном ремонте, реконструкции, техническом перевооружении, новом строительстве объектов промышленности.

Возможны взаимодействия с отраслевыми (головными) проектными институтами и различными структурами по данной специализации.

Также выполняется экспертиза действующих технологических решений (существующих проектов, технических предложений и др.) по гальвано-химическим производствам и очистным сооружениям. Разрабатываются Технологические регламенты (эксплуатационная документация) по гальвано-химическим линиям и очистным сооружениям.

При выборе технологических решений, учитываются экологические и экономические аспекты реконструируемого предприятия, и все проблемы решаются на условиях организации **гальвано - химического производства и очистных сооружений, как единого комплекса**. При реализации проектов используется как отечественное, так и зарубежное оборудование (Швеция, Италия, Польша, Чехия, Германия, Финляндия и т.д.), которое отвечает требованиям экологической безопасности на территории России.

Практика работы показывает, что значительное улучшение качества очистки стоков можно добиться за счет оптимизации работы существующих очистных сооружений и организации, отдельных дополнительных узлов доочистки стоков.

Выбор технологической схемы очистных сооружений определяется жесткими нормативными требованиями региона к качеству сбрасываемой воды. В этих случаях необходимо предусматривать схемы с частичным возвратом воды в производство. Применение бессточных схем, требующих значительных капитальных затрат, целесообразно только после предварительного сокращения расхода воды, что в свою очередь определяется использованием гальванических линий, отвечающим требованиям экологической безопасности.

Комплексный подход по организации (реконструкции) гальвано - химического производства и очистных сооружений позволяет максимально снизить капитальные и эксплуатационные затраты и решить экологические проблемы для предприятий различных отраслей в любом регионе.

Руководитель предприятия
Главный технолог

Пальцев Владимир Алексеевич
Мазур Валентина Алексеевна

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

МОСКОВСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА
РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Курсы проводятся высококвалифицированными специалистами по двум направлениям.

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

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

Современные технологии и оборудование отечественных и зарубежных производителей.

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

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

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

Мастер-класс: обучение работе на ячейке Хулла.

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

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля.

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

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

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

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

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

Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации

Сроки проведения и условия участия во 1-м полугодии 2013 года

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 26 (КГ - 26)	18 февраля – 22 февраля	13300 - 00
Группа № 27 (КГ - 27)	18 марта – 29 марта*	19700 - 00
Группа № 28 (КГ - 28)	13 мая – 25 мая**	19700-00

*- посещение 10-ой Международной специализированной выставки «Покрытия и обработка поверхности» и участие в 10-й Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности-2013»

**Посещение 11-ой международной специализированной выставки АНТИКОР и ГАЛЬВАНО-СЕРВИС

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 11 (АКГ - 11)	15 апреля – 19 апреля*	13300 - 00

* Посещение 11-ой Международной выставки химического анализа, лабораторных технологий, бионауки и диагностики «Аналитика Экспо 2013».

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

Регистрация слушателей в день начала курсов с 11-00 до 13-00 часов на кафедре технологии электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева по адресу: 125047, г. Москва, 1-ая Миусская ул., д. 3, РХТУ им. Д.И. Менделеева. **Проезд:** м. «Новослободская», м. "Менделеевская".

Участникам курсов бронируются места:

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

- в студ. общежитии РХТУ. **Проезд:** м. «Планерная», далее авт. № 88 или № 96 до ост. «97-я поликлиника» (Стоимость проживания от 700 до 1000 руб./сутки).

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

ИНН 7710056339, р/сч. 40703810300000000060 ОАО Банк ВТБ, г. Москва

Кор/сч. 30101810700000000187, БИК 044525187, КПП 770201001

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

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

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

Телефоны для подачи заявок и справок:

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

(495) 302-80-00 – Ябурова Галина Алексеевна.

e-mail: mxo@asvt.ru ; [http: www.mmho.ru](http://www.mmho.ru)

(499) 978-59-90 – РХТУ им. Д.И. Менделеева

e-mail: gtech@muctr.ru; [http: www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)

Календарь выставок, конференций и семинаров 2013 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. 3-я Научно-Практическая конференция «Покрытия и обработка поверхности», Санкт-Петербург- 24-25 июня 2013. Организатор: ООО «Примэкспо».

2. Специализированная экспозиция и конференция «Покрытия и обработка поверхности» в рамках Международной промышленной выставки-форума «IDES Siberia - Развитие инфраструктуры Сибири», Новосибирск, 1-4 октября 2013. Организатор ООО «Примэкспо».

3. 12-е Международное научно-практическое совещание «Оборудование цехов гальванического производства, очистка сточных вод, технологические процессы нанесения покрытий», ноябрь 2013 г., ООО «Гранит-М», 392036, г.Тамбов, ул.Лаврова, 5, тел./факс 8(4752)72-97-52.

КНИГИ Books

Виноградов С.С. Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. Изд. 2-е, переработанное и дополненное. Под ред. В.Н. Кудрявцева. - М.: «Глобус», 2005. - 248 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Электронная версия. Цена - 130 рублей.

Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. Под ред. В.Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, переработанное и дополненное. - М.: «Глобус», 2002. - 352 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Электронная версия. Цена - 100 рублей.

Виноградов С.С. Промывные операции в гальваническом производстве Под ред. В.Н. Кудрявцева. - М.: «Глобус», 2002. - 157 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Электронная версия. Цена - 100 рублей.

Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электролитическое хромирование (справочное пособие). М.: «Глобус», 2008. - 192с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 130 руб.

Окулов В.В. ЦИНКОВАНИЕ. Техника и технология Под ред. В.Н. Кудрявцева. - М.: «Глобус», 2008. - 157 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 170 рублей.

Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование М.: «Глобус», 2008. - 157 с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 130 рублей.

Кудрявцев В.Н., Окулов В.В. Сборник практических материалов для технологов Изд. центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. - 398с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 250 рублей.

ВОДОПОДГОТОВКА И ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

Более 20 лет на рынке свыше 2000 внедренных установок

- получение высококачественной питьевой воды
- водоподготовка для объектов различных отраслей промышленности
- биологические очистные сооружения населенных пунктов
- очистка сточных вод постов мойки автотранспорта, ливневой канализации промплощадок, АЗС, нефтебаз и др.
- очистка сточных вод гальванических производств
- регенерация отработанных травильных растворов
- очистка сточных вод предприятий металлургии и машиностроения, легкой, пищевой, химической промышленности и т.п.
- очистные сооружения дренажных вод полигонов ТБО



Проектирование Изготовление Монтаж Сервис

г. Владимир, ул. Элеваторная, 6
Тел.: (4922) 52-23-43, 52-23-53
Факс: (4922) 52-23-52, 52-23-14
E-mail: vladimir@vladbmt.ru

<http://www.vladbmt.com/>

ЗАО "БМТ"

г. Владимир



Процессы и материалы:

- обезжириватели марки КХ;
- композиции для фосфатирования КЦФП®, КАФК®, КЕММИКС®;
- блескообразователи и композиции LIKONDA®, LIMEDA®;
- аноды и вспомогательные материалы.

Оборудование:

- выпрямители FLEX KRAFT — шеф-монтаж, гарантия и сервис, склад запасных частей;
- фильтровальные установки и насосы MEFIAG;
- электронагреватели и системы контроля параметров.

Оснастка:

- разработка и изготовление подвесок, анодных корзин;
- нанесение пластизольного покрытия на подвески любой сложности и другие изделия.



ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ

г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 178-Е
(831) 275-82-60, 275-82-61, 275-82-62, 415-75-16
email: info@galvanotech.ru

www.galvanotech.ru



ООО «СОНИС»

Современные химико-гальванические технологии
Москва • Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51, (499) 272-24-08 (факс)
<http://www.sonis-co.ru> • E-mail: info@sonis-co.ru

Бесцианистое щелочное меднение нового поколения

Процесс «ЭПИ-Бесцианмедь»!

➤ Все необходимые для электроосаждения меди вещества содержатся в трёх фирменных добавках

➤ Медь поступает в высокостабильный электролит за счет растворения анодов и может осаждаться на сталь, алюминиевые сплавы, нержавеющую сталь, ЦАМы и пр., на подвесках и в барабанах

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



Новые решения для Вашего производства

- ТВЕРДОЕ ИЗНОСОСТОЙКОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- БЕСПОРИСТОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- МНОГОСЛОЙНОЕ ХРОМИРОВАНИЕ

Технологии и оборудование «под ключ»

а также любой этап цикла:
проектирование, изготовление,
авторский надзор, поставка,
шефмонтаж, запуск в эксплуатацию,
обучение персонала

Более подробную информацию Вы можете получить
на нашем сайте: www.galvanochrom.ru
по электронной почте: manager@galvanochrom.ru
по телефону: +7 (812) 336-93-82

Нестандартные задачи и их решение - это наш профиль!

ГАЛЬВАНОХРОМ
GALVANOCHROME
Санкт-Петербург

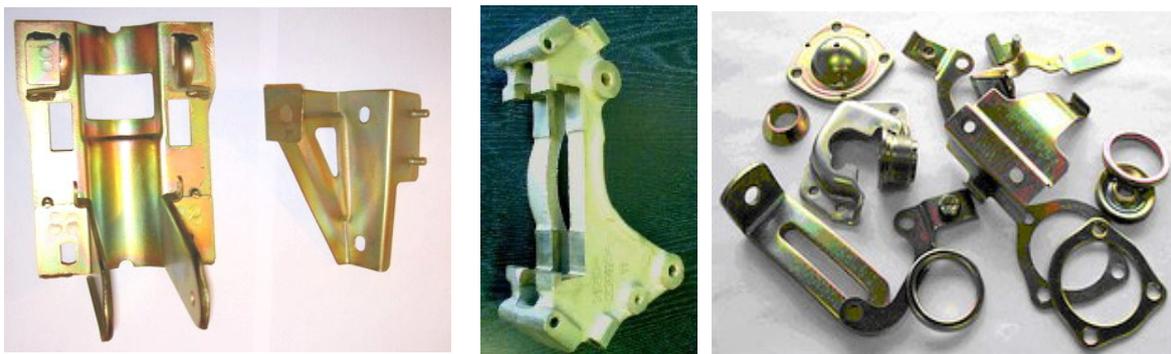


ООО «АРБАТ»

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

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ, ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Примеры гальванических покрытий для автомобилестроения:



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

Наша химическая продукция:

НТЦ-Р - блескообразующая добавка для щелочного цинкования,

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

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

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

Смесь БФЦ-А для хроматирования алюминия;

Фосфатирующие концентраты

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

Другие химические продукты для машиностроения - более 30 видов

Свыше 40 предприятий применяют продукцию фирмы «АРБАТ»

Подробнее на: www.galvanicrus.ru



ООО ПКФ
"КЭМЗ СВАРКА"

Представительство в России
111141 г. Москва, ул. Плеханова 7, оф.18
код 495, тел./факс 721-18-81/67/97
e-mail: temp-moscow@yandex.ru

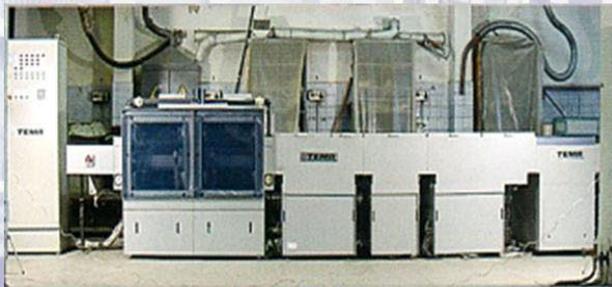
ОАО "ТЕМП"



Разработчик-изготовитель ОАО "Темп"
Украина 29015 г. Хмельницкий, пр-т Мира 99-101
код 8-10-380382, тел. 63-04-85, 63-08-51, факс 63-00-27
e-mail: temp-marketing@ukr.net
http: www.temp-mash.com.ua

Машиностроительный завод «Темп» основан в 1977 г. министерством радиопромышленности СССР. Основная номенклатура выпускаемой продукции - гальваническое оборудование, станции очистки и нейтрализации стоков, оборудование для производства печатных плат, трубосварочное оборудование для магистральных нефте и газопроводов и другая металлопродукция различного назначения.

Специальное технологическое оборудование для производства печатных



Конвейерные модульные линии для химической обработки печатных плат

- щелочное и кислотное травление;
- снятие металлизатора, фоторезиста;
- химическая подготовка перед нанесением фоторезиста;
- химическая подготовка перед лужением;
- химико-механическая очистка ПП с просверленными отверстиями;
- химическая очистка после лужения;
- проявление фоторезиста, маски.

Оборудование для очистки и нейтрализации сточных вод гальванического производства (по техническому заданию заказчика)



Автооператорные линии химико-гальванической металлизации печатных плат

- химическая металлизация;
- гальваническая металлизация;
- перманганатная очистка ПП перед металлизацией;
- прямая металлизация;
- оксидирование слоев МПП перед прессованием;
- финишные покрытия ПП (иммерсионное золочение, серебрение, оловянирование).





ООО ПКФ
"КЭМЗ СВАРКА"

Представительство в России
111141 г. Москва, ул. Плеханова 7, оф.18
код 495, тел./факс 721-18-81/67/97
e-mail: temp-moscow@yandex.ru

ОАО "ТЕМП"



Разработчик-изготовитель ОАО "Темп"
Украина 29015 г. Хмельницкий, пр-т Мира 99-101
код 8-10-380382, тел. 63-04-85, 63-08-51, факс 63-00-27
e-mail: temp-marketing@ukr.net
http: www.temp-mash.com.ua

Гальваническое оборудование



- автоматизированные и механизированные линии нанесения гальванопокровтий
- линии стационарных ванн ручного обслуживания
- полипропиленовые ванны
- ванны барабанные;
- гальванические барабаны;
- установки колокольные;
- установки сушильные;
- автооператоры порталные;
- установки регенерации электролита;
- установки гальванопластики
- полипропиленовые воздухопроводы
- бортотсосы
- гальванические ванны с оснащением по ТЗ заказчика (хромирование, никелирование, анодирование, оксидирование, электрополировка и т.д.)



enthone

Процессы пассивации цинка **Perma Pass** на основе Cr (III):

- возможность работы при температурах до +5°C
- возможность длинных периодов погружения (для медленных линий)
- возможность получения покрытий, сравнимых по коррозионной стойкости с пассивациями на основе Cr (VI)

Процессы слабокислого цинкования **Enthobrite**:

- экономичный расход добавок (носитель не расходуется при нормальном уносе)
- возможность снижения расхода цинка на 20%
- высокая точка помутнения – выше 80°C
- повышенная кроющая и рассеивающая способность

Процессы твёрдого хромирования **Ankor**:

- отсутствие фторидов
- выход по току на 60% выше, чем у традиционных аналогов
- возможность получения блестящих покрытий на всём диапазоне рабочих плотностей тока
- трещиноватость – до 400 трещин/см²

Процессы никелирования **Elpelyt**:

- возможность отдельного управления рассеивающей и выравнивающей способностью
- отсутствие загрязнения продуктами разложения блескообразователей

Добавки для травильных растворов **Actane**:

- возможность обезжиривания в ваннах травления
- ускорение снятия окалины и ржавчины
- предотвращение перетравливания поверхности
- продление срока службы травильных растворов

Процессы удаления покрытий **ENSTRIP**:

- минимальное подтравливание подложек
- высокая скорость снятия

Адрес Российского представительства
107258, г. Москва, ул. 1-я Бухвостова, д. 12/11, корп. 53
тел./факс: (495) 225-35-49, 661-49-35
<http://www.galvanit.ru>; e-mail: marketing@galvanit.ru



Промышленные выпрямители
для гальваники фирмы
Kraffelektronik (Швеция)

Насосы, фильтровальные
установки и системы
маслоулавливания фирмы
Siebec (Франция)



- Термоизоляционные поплавки из PP и PVDF для укрытия зеркал ванн никелирования, хромирования, обезжиривания, травления, горячик промывок
- Гальванотехнические ленты для изоляции подвесок и участков деталей
- Ячейки Хулла из оргстекла и фторопласта
- Фильтровальные картриджи (PP, полиэстер, уголь)
- Терморегуляторы Trafag (Швеция)

107258, г. Москва, ул. 1-я Бухвостова, д. 12/11, корп. 53
тел./факс: (495) 225-35-49 (многоканальный)
<http://www.galvanit.ru>; e-mail: info@galvanit.ru

Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» К сведению подписчиков!

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2013/1; каталог стран СНГ 2013/1; Каталог Украины 2013/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2013/1, Агентство АРЗИ. **Индекс 87867.**

В редакции можно приобрести

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2013 год (2 номера)	380
2012 год (4 номера)	680
2011 год (4 номера)	640
2010 год (4 номера)	620
2009 год (4 номера)	616
2008 год (4 номера)	616
2007 год (4 номера)	572
2006 год (4 номера)	528
Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В.	170
Фосфатирование. Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А.	130
Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.	130
Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Экологически безопасное гальваническое производство. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.)Электронная версия. Виноградов С.С.	100
Промывные операции в гальваническом производстве. Электронная версия. Виноградов С.С.	100
Организация гальванического производства. Электронная версия. Виноградов С.С.	130
Сборник практических материалов для технологов Составители: Кудрявцев В.Н., Окулов В.В.	250

Все цены включают стоимость пересылки; НДС не облагается.

ООО "Гальванотех" находится с 01.01.08 на УСНО, уведомление № 16-22/191 от 18.12.2007 г.

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

Кафедра ТЭП. Гл. редактор - **Кудрявцев В.Н.**

Тел: (499) 978-59-90; **Факс:** (495) 609-29-64; **E-mail:** gtech@muctr.ru

Интернет-сайт журнала: www.galvanotekhnika.info

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

Банк плательщика

Сбербанк России, г. Москва, Марьиноорощинское ОСБ 7981 Банк получателя	БИК Сч.№	044525225 30101810400000000225
ИНН 7707284783 КПП 770701001 ООО "Гальванотех" Получатель	Р/с	40702810838320101984
Назначение платежа: и полный почтовый адрес предприятия (для рассылки)		

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

Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

ООО "АРБАТ" (стр. 75)

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

ЗАО "БМТ" (стр. 73)

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

ООО "ГАЛЬВАНИТ" ("Enthone")(стр. 78,79)

107258 Москва, ул. 1-я Бухвостова, 12/11,
корп.53; E-mail: info@galvanit.ru; www.galvanit.ru;
тел/факс: (495)225-35-49 (многоканальный)

ГальваноТехник Лейпциг ГмБХ (стр. 9)

Представительство в Москве: Г. Москва, ул.
Каспийская, д.2, к.1, стр.3; тел: +7(495)955-94-71,
Моб. +7(916)990-06-49; E-mail: TsaryukVR@mtf.ru;
www.galvanotechnikleipzig.de

ЗАО "ГАЛЬВАНОХРОМ" (стр. 74)

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

ООО "ГРАНИТ-М" (стр. 33)

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

КАЛОРПЛАСТ. CALORPLAST (стр. 8)

D-47724 Krefeld Postfach 2428 D-47803
Krefeld Siempelkampstr.94 Phone 0049 (2151) 8777-0
Fax 0049 (2151)8777-33

НАВИКОМ (ПУЛЬСАР)(стр. 40)

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

"Предприятие "РАДАН" ООО (стр. 69)

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

РХТУ им. Д.И. Менделеева (стр. 67)

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

Компания "СОНИС" (стр. 68,74)

109240, Москва, ул. Яузская, 8, стр.2
тел:(495)545-76-24, 517-46-51; факс:
8(499)272-24-08; E-mail:bmb@sonis-co.ru; www.
sonis-co.ru

ОАО ПКФ "КЭМЗ СВАРКА" , ОАО "ТЕМП"(стр. 76,77)

Представительство в России 111141, Мос-
ква, ул. Плеханова 7, оф.18, код 495, Тел./факс:
721-18-81; E-mail: temp-moscow@yfindex.ru

ОАО "ТАГАТ" ТАМБОВГАЛЬВАНОТЕХНИКА (стр. 12)

392030, Тамбов, Моршанское шоссе,
21.; Тел./факс:8(4752)53-25-03 (приемная); Тел.:
8(4752)53-70-03, 53-18-89; Факс:8 (4752)45-04-15;
E-mail: market@tagat.ru; office@tagat.ru ; http://
tagat.pф; http://www.tagat.ru

"УМИКОР ГАЛЬВАНОТЕХНИК" (стр. 6,7)

Klarenbergstrasse 53-79. D-73525;
Schwaebisch Gmuend.Germany; e-mail:karin.barth@
umicore.com; www.umicore-galvano.com

ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр. 10)

606037, г. Дзержинск Нижегородс-
кой обл., а/я 175; тел/факс: (8313) 25-23-46,
+7(951)902-91-65;e-mail: chimsn@kis.ru

ЗАО "ХИМСНАБ" (стр. 20)

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

ЗАО "ЭКОМЕТ" (стр. 11)

119071, Москва, Ленинский пр., д.31, стр.5,
ИФХ и Э РАН,тел: (495) 955-40-33; тел/факс (495)
955-45-54;e-mail:info@ecomet.ru; www.ecomet.ru

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

Заказ № 10051. Тираж 700 экз.

Отпечатано в типографии "Тисо Принт"
г. Москва, ул. Складочная, д.3, стр.6
Тел/факс: (495)504-13-56, Сайт: www.fiso.ru

10 ЛЕТ!

EXPO
Coating

INDUSTRIAL TECHNOLOGIES
EXHIBITIONS

10-я международная
специализированная
выставка и конференция

ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

26–28 МАРТА 2013

МОСКВА, СК «ОЛИМПИСКИЙ»

Организаторы:



primexpo



ITC GROUP PLC



ufi

MEMBER

УЧЕДИ ПСВА

При участии:



РХТУ им. Д.И. Менделеева

Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

Московское химическое общество им. Д.И. Менделеева

Тел.: +7 (812) 380 6002/00, Факс: +7 (812) 380 6001, coating@primexpo.ru, www.expo coating.ru