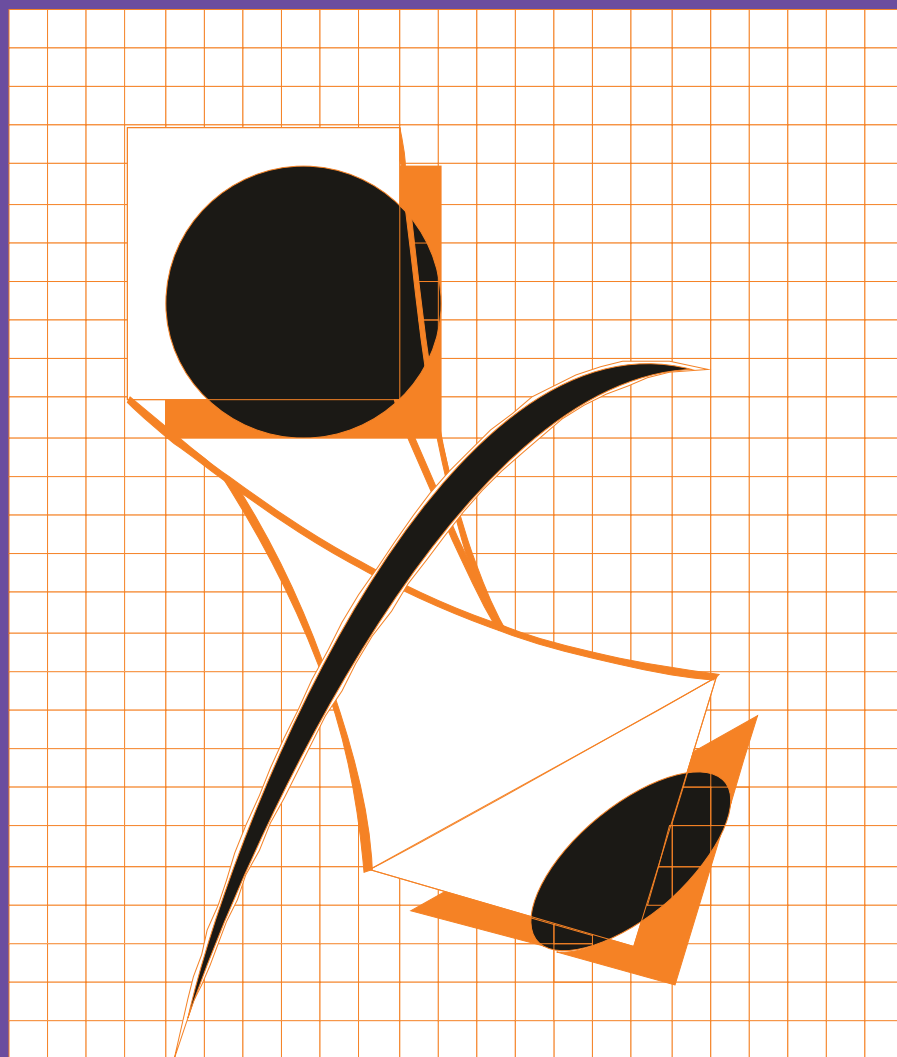


ISSN 0869-5326

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



Наука
Экология
Технология
Оборудование
Печатные платы
Образование

Science
Environments
Processes
Equipment
PC boards
Training

ТОМ XXII №1 2014 МОСКВА

Редакционная коллегия

Главный редактор д.х.н. **Кудрявцев В.Н.**
И.о. гл. редактора д.х.н. **Кругликов С.С.**
Российский химико-технологический
Университет им.Д.И.Менделеева, Москва

д.х.н. Байрачный Б.И., Харьков, Украина;
д.т.н. Ваграмян Т. А., Москва, Россия;
д.т.н. Виноградов С.С., Москва, Россия;
к.т.н. Григорян Н.С., Москва, Россия;
д.х.н. Данилов Ф.И., Днепропетровск,
Украина;
д.х.н. Давыдов А.Д., Москва, Россия;
к.х.н. Жарский И.М., Минск, Белоруссия;
д.х.н. Кайдриков Р.А., Казань, Россия;
д.х.н. Колесников В.А., Москва, Россия;
д.х.н. Кузнецов В.В., Москва, Россия;
к.т.н. Окулов В.В., Тольятти, Россия;
к.т.н. Скопинцев В.Д., Москва, Россия;
к.т.н. Смирнов К.Н., Москва, Россия;
к.т.н. Шишкина С.В., Киров, Россия

Зав. редакцией Орехова Е.С.
Компьютерная верстка Царева Е. В.

125047, Москва, Миусская пл., д.9
Тел. редакции: 8(499)978-59-90,
факс:8(495)609-29-64
E-mail: gtech@muctr.ru

Учредители

Кудрявцев В.Н.
Российский химико-технологический
Университет им. Д.И. Менделеева

Спонсоры

Компания "Умикор Гальванотехник",
Швабиш-Гмюнд, Германия

Перевод абстрактов - проф. Кругликов С.С.

Editorial Board

Editor-in-Chief prof. Kudryavtsev V.N.
Acting editor-in-chief prof. S. Kruglikov
Mendeleev University of Chemical
Technology of Russia, Moscow

Bajrachnyj B.J., Charkov, Ukraine;
Danilov F.I., Dnepropetrovsk, Ukraine;
Davydov A.D., Moscow, Russia;
Grigoryan N.S., Moscow, Russia;
Kajdrikov R.A., Kazan, Tatarstan, Russia;
Kolesnikov V.A., Moscow, Russia;
Kuznetsov V.A., Moscow, Russia;
Okulov V.V., Togliatti, Russia;
Schischkina S.V., Kirov, Russia;
Skopintsev V.D., Moscow, Russia;
Smirnov K.N., Moscow, Russia;
Vagramyan T.A., Moscow, Russia;
Vinogradov S.S., Moscow, Russia;
Zharskii I.M., Minsk, Belorussia

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

Founders

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

Sponsors

"Umicore Galvanotechnik" GmbH,
Schwaebisch Gmuend, Germany

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

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников www.galvanicrus.ru

Интернет-сайт журнала www.galvanotehnika.info

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 1

2014 год

том XXII

Содержание

<i>Ответы на вопросы читателей</i>	О хромировании пресс-форм	4
	О технологии цинкования закаленных сталей в цинкатоном электролите	4
	Об использовании различных конверсионных покрытий для сплава Д16	5
	Неполадки при эксплуатации щелочного раствора пассивирования алюминия	5
	Об аналитическом контроле электролита хромовокислого анодирования	5
	О борьбе с перегревом в цинкатоных электролитах в процессе эксплуатации	6
<i>Электроосаждение металлов и сплавов</i>	Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е.	16
	Электроосаждение КЭП на основе никеля с диоксидом титана Горелов С.М., Князева А.А., Кудрявцев В.Н., Цупак Т.Е.	24
	Определение технологических режимов при гидродинамической кавитационной очистке поверхностей деталей Лебединский К. В., Курносов Н. Е.	30
	Электрохимическое формирование пористых оксидных покрытий на ниобии Байрачный Б.И., Ляшок Л.В., Токарева И.А.	34
	Исследование закономерностей хромирования из ионной жидкости на основе холин хлорида и хлорида хрома (III) Солодов А.С., Солодов М.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г.	41
	Применение электроосажденного родия в качестве нерастворимого анода для эндоваскулярной эмболизации Евсеев А.К., И.П.Михайлов, Т.С.Попова, Смирнов К.Н., Кругликов С.С., Гольдин М.М.	45
<i>Экология</i>	Опыт промышленной эксплуатации нерастворимых анодов в процессе очистки воды в ванне улавливания от цианид-ионов электрохимическим методом Тураев Д.Ю.	51
<i>Персоналии</i>	Профессору С.С. Кругликову 85 лет	56
<i>Информация</i>	Учебник «Теоретическая электрохимия»	15
	Курсы повышения квалификации	68-69
	Выставки, конференции, семинары. Книги	67

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников
www.galvanicrus.ru

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 1

2014

v. XXII

Contents

<i>Answers for reader questions</i>	On the Chrome Plating of Moulds	4
	On the Zinc Plating of Hardened Steel	4
	On the Use of Different Conversion Coatings for D16 Alloy	5
	Failures in the Operation of Alkaline Al Passivating Solution	5
	On the Analysis of Chromic Acid Anodizing Solutions	5
	On the Temperature Control of Alkaline Zinc Plating Solutions to Prevent Temperature Rise	6
<i>Electroplating of metals and alloys</i>	Electrodeposition of Ni-P Alloy from Sulfate-glycin-chloride Baths <i>Petrushova O.Yu., Tsupak T.Ye.</i>	16
	Electrodeposition of Ni-TiO₂ Composite Coatings <i>Gorelov S.M., Knyazeva A.A., Kudryavtsev V.N., Tsupak T.E.</i>	24
	Determination of Operating Conditions for the Process of Cavitational Cleaning of the Surface of Parts <i>Lebedinskiy K.V., Kurnosov N. E.</i>	30
	Electrochemical Formation of Porous Oxide Coatings on Niobium <i>Bayrachnyi B.I., Lyashok L.V., Tokareva I.A.</i>	34
	A study of Chromium Plating from Ionic Liquids on the Basis of Choline Chloride and Chromium(III) Chloride <i>Solodov A. S., Solodov M. S., Soboleva E. S. , Koshel S. G.</i>	41
	The Use of Rhodium Coating as an Insoluble Anode for the Endovascular Embolization <i>Evseev A.K., Mikhailov I. P., Popova T. S, Smirnov K.N., Kruglikov S.S., Goldin M. M.</i>	45
<i>Environmental problems</i>	Industrial Experience of the Operation of Insoluble Anodes in the Course of Water Purification from Cyanide Ions by the Electrochemical Method <i>Turaev D. Yu.</i>	51
<i>Personal</i>	85th Anniversary of Prof. Sergei S.Kruglikov	56
<i>Information</i>	On the training courses for plating engineers	68-69
	Congressess, Conferences, Meetings	67

Ответы на вопросы

О хромировании пресс-форм *On the Chrome Plating of Moulds*

ВОПРОС: Интересует вопрос хромирования пресс-форм. Электролит какого состава и при каком режиме можно применить для хромирования пресс-форм, марка стали 45Х, требование по КД Хтв18, шероховатость 0,4 и 0,16(гнездо для кольца), резина марок ИРП-1316 и ИРП-1287.

ОАО СКБ "Турбина"

ОТВЕТ: Для хромирования пресс-форм предпочтительно использовать разбавленный электролит хромирования:

CrO_3 – 125-150г/л ; H_2SO_4 – 1,2-1,5г/л. Температура: 53-58°C; плотность тока 15-40А/дм². При сложном профиле – 58-60°C (уменьшает пригар на выступах).

При хромировании – анодный и катодный толчок тока (60А/дм²) в течение 10-15 сек. Расстояние между катодом и анодом – 1,0-1,5см.

Солодкова Л.Н.

О технологии цинкования закаленных сталей в цинкатном электролите *On the Zinc Plating of Hardened Steel*

ВОПРОС: При замене аммиакатного электролита цинкования на цинкатный нитроцементированные саморезы покрываются цинком только на 30-40%. Существует ли технология цинкования закаленных нитроцементированных сталей в цинкатном электролите.

ОТВЕТ: Основной структурной составляющей закаленных нитроцементированных сталей являются мартенсит, представляющий собой пересыщенный твердый раствор углерода в α -железе. Низкий выход по току цинка на нитроцементированной поверхности в цинкатном электролите очевидно связан с пониженным перенапряжением выделения водорода на поверхности данной структуры.

В промышленности для цинкования нитроцементированных сталей обычно применяются слабокислые аммиакатные электролиты цинкования. Выход по току цинка в этих электролитах на мартенситных структурах достаточно высок, что позволяет успешно покрывать поверхность нитроцементированных сталей. Вместе с тем, применение слабокислых электролитов сопряжено с их чрезвычайно высокой коррозионной агрессивнос-

тью и с проблемами при очистке сточных вод, что делает их крайне нежелательными в гальваническом производстве.

Заводской опыт и лабораторные исследования показывают, что успешное цинкование нитроцементированных саморезов в цинкатных электролитах вполне возможно при условии проведения определённого комплекса подготовительных операций, в частности:

- Качественное обезжиривание саморезов после накатки резьбы. Повышенные требования к операции обезжиривания на этой стадии связаны с недопустимостью пригара масла на поверхности детали в нитроцементационной печи.

- В случае последующей закалки саморезов в масло необходимо также выполнить тщательное двухступенчатое обезжиривание (химическое при высокой температуре в сильно смачивающем растворе и последующее анодное электрохимическое обезжиривание).

- Травление деталей в 20÷30% растворе соляной кислоты, содержащем ингибитор травления. Травление необходимо для полного удаления термической окалины. Использование ингибитора при травлении высокоуглеродистых сталей является обязательным, так как ингибиторы существенно снижают растворение металла и, соответственно, снижается выход углерода на поверхность детали.

- Анодная электрохимическая обработка деталей при плотности тока от 3 до 7 А/дм² в растворе едкого натра с концентрацией, равной его концентрации в электролите цинкования. При проведении этой операции кислород, выделяющийся на поверхности деталей в процессе анодной обработки, окисляет поверхностный углерод, что благоприятно сказывается на последующем цинковании.

- После щелочной анодной обработки детали переносятся в ванну цинкования без промывки.

Отсутствие операции активации перед щелочным цинкованием осложняется с качеством сцепления покрытия с основой обычно не вызывает, так как при последующем цинковании выделяющийся на катоде атомарный водород способствует восстановлению пассивирующей оксидной плёнки.

При составлении технологических схем необходимо иметь в виду, что при наличии операции травления операция активации перед покрытием в щелочном цинкатном электролите не имеет большого смысла, так в процессе погружения подвески или барабана с активированными деталями без тока в щелочной электролит стальные детали

неизбежно вновь пассивируются. Заводской опыт показывает, что исключение операции активации из технологического цикла практически никак не сказывается на качестве сцепления цинка со стальной основой.

Наряду с вышеприведённой технологией существует ещё приём цинкования высокоуглеродистых сталей с предварительным толчком тока в начальный период цинкования. Данный способ не всегда даёт положительные результаты, так как при отсутствии соответствующей подготовки локальное непокрытие деталей всё равно возможно.

К.т.н. Мамаев В.И.

Об использовании различных конверсионных покрытий для сплава Д16

On the Use of Different Conversion Coatings for D16 Alloy

ВОПРОС: Является ли покрытие Ан.Окс.тв (толщина 20-40 мкм) полноценной заменой покрытия Ан.Окс.эи для сплава Д16? Если замена возможна то при каких условиях (доп. обработка: пропитка лаком или др.)? Для твердого анодирования на нашем предприятии используется раствор серной кислоты с концентрацией 345-350 г/л.

НПО «Наука»

ОТВЕТ: Повышение твердости оксидного покрытия не требует дополнительной обработки. Если вы получали покрытие толщиной 20-40 мкм при концентрации серной кислоты 345-350 г/л при температуре -5 - -8 °С и плотности 2,5 - 4 А/дм², то формируется малопористый оксидный слой, который обладает как хорошей электроизоляционной способностью, так и высокой твердостью. Поэтому при сохранении технологии электроизоляционное покрытие может использоваться и как твердое и износостойкое. Положительную роль в повышении твердости может иметь наращивание толщины. Этого можно добиться увеличением продолжительности обработки, но с обязательным контролем напряжения на ванне (оно не должно снижаться, а напротив, возрастать на 1 - 2 В).

К.т.н. Скопинцев В.Д.

Неполадки при эксплуатации щелочного раствора пассивирования алюминия

Failures in the Operation of Alkaline Al Passivating Solution

ВОПРОС: Стали делать химическое пассивирование алюминия и обнаружили, что при

нагреве ванна травления помутнела. Состав ванны: натр едкий 50-150 г/л. С чем это может быть связано, и каким способом можно восстановить ванну?

ЭЛХИМ

ОТВЕТ: При интенсивной работе ванны щелочного травления-обезжиривания алюминия в растворе накапливаются малорастворимые алюминаты. Сначала это выражается в помутнении раствора, постепенно они будут оседать на дно в виде трудноудаляемого осадка. Во избежание этого можно порекомендовать следующее:

1. Не следует снижать концентрацию щелочи ниже 50 г/л.

2. Для предотвращения накопления алюминатов в раствор добавлять 2 г/л глюконата натрия, а при корректировании раствора в него вводить 4% глюконата натрия от количества добавляемого едкого натра.

К.т.н. Скопинцев В.Д.

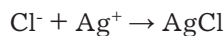
Об аналитическом контроле электролита хромовокислого анодирования

On the Analysis of Chromic Acid Anodizing Solutions

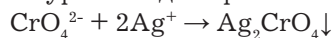
ВОПРОС: Столкнулись с проблемой контроля электролита хромовокислого анодирования. ОСТом оговорена концентрация примесей алюминия и хлорид-ионов. Но в литературе не можем найти методики определения. Подскажите, где можно посмотреть информацию. В основном, везде - методика определения хромового ангидрида и алюминия. А вот определение хлорид-ионов нигде не встретили.

*ОАО «Мотовилихинские заводы»,
г. Пермь*

ОТВЕТ: Для определения хлоридов в хроматном растворе анодирования алюминия можно использовать аргентометрический метод. Метод основан на осаждении труднорастворимых солей серебра с хлорид- и хромат-ионами, причем хромат серебра, который лучше растворяется в нейтральных и слабокислых растворах, выпадает в осадок только после полного осаждения хлорид-анионов в виде хлорида серебра. Осаждение проводят нитратом серебра AgNO₃ в присутствии хромат-ионов:



После связывания всего хлора хроматом калия K₂CrO₄ с избытком нитрата серебра образует красно-бурый осадок хромата серебра:



Для анализа отбирают 25 мл электролита без разведения в мерную колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды и титруют 0,05 н. раствором нитрата серебра до появления бурой окраски осадка. Содержание хлорид-ионов рассчитывают по формуле:

$$Cl^- (\text{г/л}) = \frac{C_n (AgNO_3) \cdot V \cdot 35,45}{V_{\text{пр}}},$$

где V – объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование (мл); C_n – нормальная концентрация раствора нитрата серебра (ориентировочно 0,05 н.); $V_{\text{пр}}$ – объем пробы электролита для анализа (25 мл).

Хромат калия действительно выступает в качестве индикатора. Добавлять его специально не требуется (в отличие от сернокислого анодирования), поскольку хромат-ион присутствует в составе хроматного раствора анодирования. Исходный цвет электролита обычно не мешает, но если Вы сочтете возникновение окраски недостаточно интенсивным, можете при анализе разбавить пробу электролита в 2-3 раза.

К.т.н. Скопинцев В.Д.

О борьбе с перегревом в цинканных электролитах в процессе эксплуатации *On the Temperature Control of Alkaline Zinc Plating Solutions to Prevent Temperature Rise*

ВОПРОС: В процессе цинкования деталей на подвесках происходит нагрев щелочного электролита до температуры 33 – 35 градусов, что приводит к ухудшению внешнего вида готовых деталей и увеличению расхода блескообразователей. Процесс происходит при следующих условиях: электролит соотношение NaOH/Zn – 130/13 г/л; объем ванны – 2500л; площадь деталей на подвеске 4-5 м²; плотность тока 2-2,4 А/дм²; общая плотность тока на подвеску 1100 – 1300 А. (максимально возможная плотность тока 2000 А). Чистка контактов подвески со штангой происходит периодически, производили и чистку контактов нерастворимых анодов в ванне цинкования – уменьшение температуры не произошло.

Какие факторы приводят к росту температуры и как с этим бороться без применения дополнительной холодильной установки? Кроме того хотелось уточнить: При обработке детали на подвеске – площадь детали 16,5 дм² (общая площадь на подвеске 4м²) пришлось установить плотность тока 3,5 А/дм², при меньшей плотности происходит непркрытие деталей (темные пятна на поверхности) и недостаточная толщина цинко-

вого слоя. Электролит указан выше. Деталь завешивается на подвеску на два крючка. Почему не наносится качественное покрытие при плотности тока 2,5 А/дм²?

ОТВЕТ: Ваша проблема типична для цинканных электролитов. Выделение тепла при цинковании – нормальное явление, однако, заметный разогрев электролита цинкования наблюдается при объемной плотности тока в ванне 0,5А/л и выше, что у вас и происходит.

Тепло выделяется в местах с наибольшим сопротивлением току. Это не только плохие контакты и подвески, но и высокие переходные сопротивления на поверхности анодов (имеет место при их пассивации). Для нормального растворения анодов их поверхность должна превышать катодную в 1,5-2 раза. На анодах не должно быть мешков. Полезна постоянная циркуляция электролита. Для отвода избытков тепла полезно также вдоль стенки ванны сделать погружной змеевик из обычной стали, в который подать холодную воду. Воду после змеевика можно направить на промывку деталей.

Что касается катодного процесса, то, похоже, он у вас не в порядке.

Вы указываете в составе электролита только щелочь и цинк, что не достаточно для понимания сути вопроса. Некоторые поставщики блескообразователей рекомендуют добавлять в электролит очистители, трилон Б, перекись водорода для очистки от органики и прочее. Все это может отрицательно сказываться на процессе.

Сделайте тесты в ячейке Хулла (см. рис. 1).

Катодная пластинка показывает, что в «нормальной» ванне цинк осаждается при плотностях тока 0,5-0,3 А/дм².

Примечание. На сайте в разделе «Вопросы и ответы» есть несколько публикаций на схожие темы.

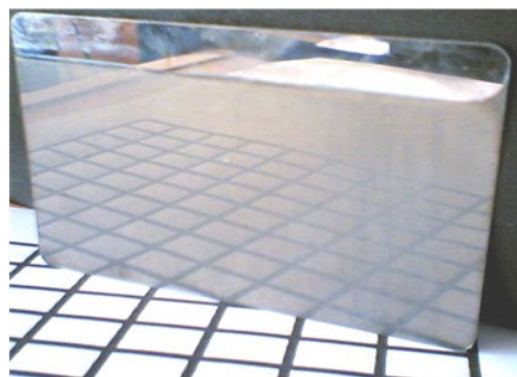


Рис. 1. Стандартный Хулл-тест цинкканного электролита. (1А, 10мин.)

В.В. Окулов

ВЫПРЯМИТЕЛИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ



Повышенная надежность

- перераспределение нагрузки
- новая система охлаждения
- защита класса IP65
- 2 года гарантии

Управление и автоматизация

- сенсорная панель управления
- совместимость с Пульсар ПРО
- подключение датчиков и исполнительных устройств
- гибкость настроек

Эффективность

- коэффициент мощности $\cos\phi$ 0,97
- стоимость обслуживания снижена в разы
- КПД $\geq 90\%$



Новая модульная система

- легкость конфигурирования
- облегченная конструкция
- улучшенная эргономика
- простое обслуживание
- компактный размер

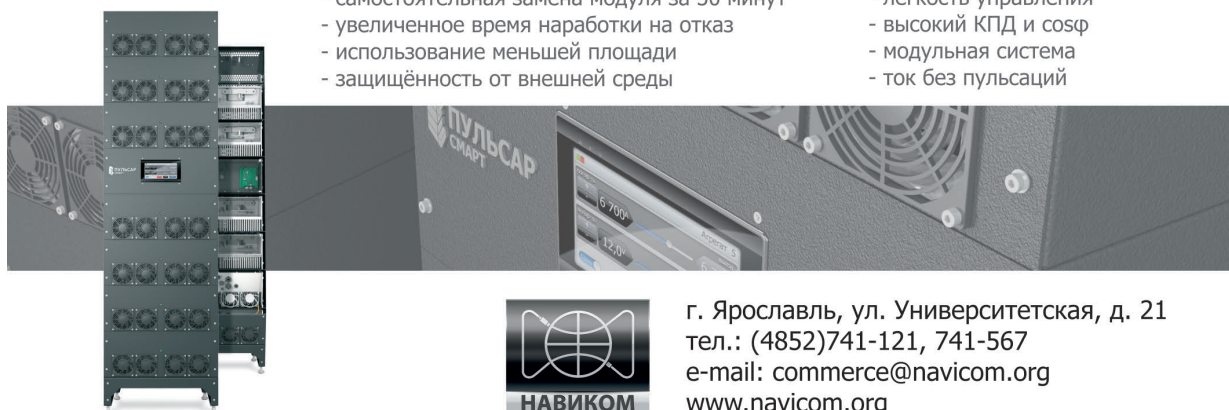
Качество получаемого покрытия

- равномерное нанесение
- ровная форма тока

Безупречная и бесперебойная работа при максимальных нагрузках!

Особенности:

- отправка подменного модуля в течение 1-го дня
- самостоятельная замена модуля за 30 минут
- увеличенное время наработки на отказ
- использование меньшей площади
- защищенность от внешней среды
- до 16 независимых выходов
- легкость управления
- высокий КПД и $\cos\phi$
- модульная система
- ток без пульсаций



г. Ярославль, ул. Университетская, д. 21
тел.: (4852)741-121, 741-567
e-mail: commerce@navicom.org
www.navicom.org

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.

«Умикор 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


umicore
Electroplating



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



The world of noble
and functional surfaces



Щелочное цинкование

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

Слабокислое цинкование

ЛГ-50 (А, И) ЛГ-09 (А, Б)

Цианистое цинкование

ДС-3

Осаждение сплавов

Цинкамин-ZF (цинк-железо)

Цинкамин-ZN (цинк-никель)

Никелирование

НХС-1,2,3



Лучшая химия для гальванотехники



Пассивирующие концентраты (CrVI-free)

Финишная обработка покрытий

Ирида-ХромТри (А, В, АF, ВF, К)

Ирида-СилХром

Силатек-08 (top-coat)

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



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



ЭЛМА
торговый дом

Тел./факс: многоканальный:
+7 (812) 490-75-03,
+7 (812) 921-48-02
info@td-elma.ru www.td-elma.ru

ПРОФЕССИОНАЛЬНОЕ РЕШЕНИЕ БЫСТРО И КАЧЕСТВЕННО

Новые решения для Вашего производства

- ТВЕРДОЕ ИЗНОСОСТОЙКОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- БЕСПОРИСТОЕ ХРОМИРОВАНИЕ
- МНОГОСЛОЙНОЕ ХРОМИРОВАНИЕ

Технологии и оборудование «под ключ»

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

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

ГАЛЬВАНОХРОМ
GALVANOCHROME
Санкт-Петербург



Нестандартные задачи и их решение - это наш профиль!

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



Основанное в 1941 году Открытое акционерное общество «Тамбовгальванотехника» имени С. И. Лившица (ОАО «ТАГАТ» им. С. И. Лившица), с 1961г - специализированное предприятие по проектированию и изготовлению оборудования для нанесения гальванических, химических и анодизационных покрытий.

С февраля 2012 года ОАО «ТАГАТ» входит в группу компаний «АРТИ».

- Предлагаем гальваническое оборудование любой сложности со сдачей "под ключ", в том числе многопроцессные линии с компьютерной системой управления, системы водоподготовки, очистные сооружения, системы приточной и вытяжной вентиляции.
- ОАО «ТАГАТ» владеет 84 авторскими свидетельствами на изобретения, многочисленными патентами и свидетельствами на промышленные образцы гальванического оборудования.
- Изделия проектируются, изготавливаются и сдаются под конкретные технические условия заказчика.
- Осуществляем поставки отдельных узлов гальванооборудования для ремонтных нужд, реставрации и модернизации (фильтровальные установки, специальные химстойкие насосы, воздушные фильтры, источники питания).
- ОАО «ТАГАТ» предоставляет своим потребителям информационную поддержку в поиске и выборе поставщиков расходных материалов, в том числе блескообразующих добавок и специальных композиций для гальванических процессов.
- ОАО «ТАГАТ» применяет широкий спектр полимерных материалов и металлов (полипропилен, полиэтилен, фторопласт, поливинилхлорид, нержавеющие стали и сплавы, титан, медь и другие).

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

- Линии автооператорные автоматические и механизированные.
- Линии кареточные овальные подвесочные, конвейерного типа.
- Комплексы для очистки сточных вод (КОС) гальванического производства.
- Системы управления автооператорами в механизированном и автоматическом режиме.
- Установка хромирования длинномерных штоков.
- Средства малой механизации.
- Ванны для подготовки поверхности и нанесения покрытий.
- Лабораторные установки.
- Автооператоры подвесные, порталные и консольные.
- Барабаны для нанесения гальванических и химических покрытий.
- Корзины титановые для анодов различных типоразмеров.
- Сушильные камеры для сушки мелких деталей насыпью.
- Фильтровальные установки для фильтрации электролитов от механических загрязнений.
- Запасные части для различных узлов гальванического оборудования.
- Ванны и ёмкости.
- Системы приточной и вытяжной вентиляции из различных материалов.

Наш адрес:

392030, Россия, г.Тамбов, Моршанское шоссе, 21
Телефон: 8 (4752) 53-25-03, 8 (4752) 53-70-03, 8 (4752) 53-18-89
факс: 8 (4752) 45-04-15,
e-mail: market@tagat.ru, office@tagat.ru

<http://www.tagat.ru>, <http://tagat.pф>

**ОАО «ТАМБОВГАЛЬВАНОТЕХНИКА»
имени С.И.Лившица**

БЫТЬ ПЕРВЫМ, СОЗДАВАЯ ЛУЧШЕЕ

Проблемы с качеством покрытий?

Проблемы с обработкой стоков?

Проблемы с очисткой?

Покупайте
оборудование

SERFILCO!

Вертикальные насосы

Погружные системы фильтрации

Компактные системы фильтрации

Угльные и ионнообменные системы очистки

Насосы с магнитной муфтой

Насосы с прямым приводом

Многокартриджные системы фильтрации

Системы фильтрации

Самовсасывающие насосы

Портативные системы фильтрации

Дозирующие насосы

Гравитационные системы фильтрации

Насосы для бочек

Закажите полный каталог оборудования SERFILCO



POPOV Consulting

Официальный дилер компании SERFILCO International Ltd., Англия
Тел./факс: (495)968-10-49, (499)259-24-55,
E-Mail: popov@popovconsulting.com
www.serfilcoequipment.popovconsulting.com



ТЕХНОЛОГИИ И ХИМИКАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

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



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



ТЕПЛОЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ

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



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

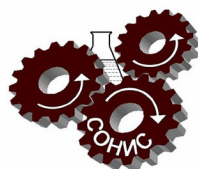


ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ФИРМ UMICORE и MAZURCZAK В РОССИИ:

ЗАО "ХИМСНАБ"

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

E-MAIL: INFO@CHEMPRU, WWW.CHEMPRU



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

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

УДК 621.357.7

Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно- глицинатно-хлоридных электролитов

Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е.

Ключевые слова: электроосаждение; сплав никель-фосфор; аминоксусная кислота (глицин); химический и фазовый состав сплава; микротвёрдость; ионный состав; буферные свойства

Исследовано влияние буферирующей и комплексообразующей добавки аминоксусной кислоты, а также концентрации гипофосфита натрия на процесс электроосаждения сплава никель-фосфор: выход по току, химический и фазовый состав сплава, микротвёрдость до и после термической обработки. Рассчитаны ионный состав и буферная ёмкость электролитов осаждения сплава Ni-P с аминоксусной кислотой.

Electrodeposition of Ni-P Alloy from Sulfate-glycin-chloride Baths

Petrushova O.Yu., Tsupak T.Ye.

Key words: electrodeposition; nickel-phosphorus alloy; amino acetic acid (glycine); chemical and phase alloy composition; microhardness, ionic composition; buffer properties

The effect of amino acetic acid – a complexing and buffering additive on Ni-P alloy electrodeposition was studied. Buffer properties are becoming better with increasing concentration of glycine (curves 3-5 in Fig.1). Maximum buffering capacity is observed at glycine concentration of 0.3 M (Table 1). Hydrolysis of nickel salts takes place at pH 6,5 with 0,3M glycine and 6,1 without it (Table 1). Cathode current efficiency is changing from 53% to 93% and is increasing at higher pH and current density (Fig.4). It is decreasing at higher concentration of glycine (Fig.2). Current efficiency vs. hypophosphite concentration curve has a maximum at 0,1 M (Fig.3). Phosphorous content ranges from 0,7 to 5,5 wt.% and is increasing at higher concentrations of hypophosphite and lower current density (down to 2 A/dm²) (Fig.5, 6). Ni-P alloy has high microhardness which becomes higher after heat treatment (Table 2). Changes in phosphorous content from 0,7 to 2,5% practically do not change the alloy hardness. The coatings as plated are amorphous, while during the heat treatment the solid Ni-P solution is decomposed and Ni₃P phase is formed (Fig.8).

Введение

Разработка технологий осаждения сплавов является перспективной задачей, так как сплавы обладают улучшенными физико-механическими свойствами по сравнению с индивидуальными металлами [1,2]. Сплав никель-фосфор обладает повышенной микротвёрдостью, износостойкостью, коррозионной стойкостью и защитной способностью [3].

Одним из факторов, определяющих скорость осаждения никеля (и композиций на его основе) является способность электролита сопротивляться изменению pH при изменении концентрации ионов гидроксония. Для стабилизации pH электролитов, в их состав вводят буферирующие вещества – чаще всего борную кислоту [4, 5].

Одним из перспективных способов решения задачи интенсификации процесса и улучшения

качества покрытия является замена в электролитах осаждения сплава борной кислоты на более эффективные буферизирующие вещества, поддерживающие стабильное значение рН как в объеме электролита, так и в прикатодном слое. Были исследованы электролиты для электроосаждения сплава никель-фосфор с моно- [6] и дикарбоновыми кислотами [7,8]: ацетатно-хлоридные, сульфатно-сукцинатно-хлоридные.

Выбор слабой кислоты в качестве буферизирующей добавки может основываться на показателе константы диссоциации слабой кислоты (K_a). Известно, что условием максимальной буферной эффективности является равенство рН раствора величине $-\lg K_a = \text{p}K_{\text{к-ты}}$ и проявляется она в диапазоне двух-трёх единиц рН [9]. Исходя из этого, аминокислотная кислота должна проявлять максимальные буферные свойства в диапазоне рН 1,4 – 3,4, $K_a = 4,3 \cdot 10^{-3}$ [10].

В работах [11,12,13] было показано, что присутствие аминокислотной кислоты в электролитах никелирования обуславливает постоянство рН не только в объеме электролита, но и в прикатодном слое, что позволяет осаждать никелевые покрытия до 30 А/дм² с выходом по току 75–85 % из 1М по никелю раствора.

За последнее время в работе [14] исследовано электроосаждение никеля из электролитов никелирования с аминокислотной кислотой (0,8 М) в присутствии анионов Cl⁻, SO₄²⁻, Ac⁻ при очень низкой концентрации по металлу (концентрация Ni²⁺ 0,08 М) и высокой концентрации фона до 2 М (NaCl, Na₂SO₄, CH₃COONa). Подтверждена высокая буферизирующая способность электролитов [12] и говорится о том, что в присутствии комплексных ионов никеля имеет место дополнительный миграционный перенос данных комплексов. Однако вызывает сомнение наличие эффекта миграции по комплексным ионам никеля в присутствии очень высоких концентраций фона.

Сведения в литературе об электроосаждении сплава Ni-P из сульфатно-хлоридных электролитов с аминокислотной кислотой отсутствуют.

Целью работы является разработка электролита для электроосаждения сплава никель-фосфор с добавкой аминокислотной кислоты.

Методики исследования

Электроосаждение никеля и сплава никель-фосфор производили из сульфатно-хлоридных электролитов со следующими концентрациями сульфата никеля и соляной кислоты: NiSO₄·7H₂O – 0,5М; HCl – 0,1М. Концентрацию вводимой буферизирующей добавки аминокислотной кислоты NH₂CH₂COOH изменяли от 0,1 до 0,3 М, гипофосфита натрия NaH₂PO₂·H₂O – от 0,025 до

0,2 М. Также вводили добавки лаурилсульфата натрия – 0,1 г/л и сахарина – 2 г/л. Контроль и корректировку рН растворов до нужного значения в диапазоне 2,0 – 3,0 проводили до и после каждого электролиза. Для повышения рН₀ электролитов в раствор добавляли навеску основного карбоната никеля, а для понижения рН после электролиза – раствор 1:4 H₂SO₄.

Сульфатно-хлоридные растворы нанесения сплава Ni-P готовили растворением навески сульфата никеля в дистиллированной воде. Раствор очищали от примесей 30%-м раствором пероксида водорода, электролизом при i_k 0,1–0,2 А/дм² и фильтрованием. Анализ электролитов по иону никеля проводили трилометрическим методом. Затем вводили соляную кислоту, навески аминокислотной кислоты, гипофосфита натрия, сахарина, лаурилсульфата натрия и доводили объём электролита дистиллированной водой до нужной величины.

Для электроосаждения использовали электролитическую ячейку вместимостью 0,3 л с рубашкой. Температуру раствора во время электролиза поддерживали 50±1 °С с помощью термостата «ЛАВТЕХ» LT-TWC/11. Сплав осаждали на катоды из меди (М-1), углеродистой стали (08кп) и никеля. В качестве анодов использовали никель (Н-0) в полипропиленовых чехлах. Осаждение проводили при плотностях тока 2–10 А/дм².

Буферные свойства растворов определяли методом потенциометрического титрования с помощью рН-метра «рН-METER-pH10» с комбинированным электродом в ячейке, термостатированной при 50±1 °С. Объём растворов солей никеля составлял 0,1 л. Для титрования использовали 3,5 – 8,5 М растворы КОН.

При расчетах равновесных составов сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов исходили из того, что в растворах присутствуют следующие ионы, концентрации которых обозначены как: [H]⁺, [OH]⁻, [Ni]²⁺, [Cl]⁻, [Gly]⁻, [SO₄]²⁻, [Na]⁺, [H₂PO₂]⁻ и их ассоциаты: [NiCl]⁺, [NiOH]⁺, [NiCl]⁺, [NiCl₂]⁰, [HSO₄]⁻, [NiSO₄]⁰, [HGly]⁰, [NiGly]⁺, [NiGly₂]⁰, [NiGly₃]⁻, [H₃PO₂]⁰, [NiH₂PO₂]⁺, где Gly – NH₂CH₂COO⁻.

Принималось, что константы образования комплексов не зависят от разбавления и равны: β[NiOH]⁺=104 [15,16]; β[NiCl]⁺=1,7 [17]; β[NiCl₂]⁰=1,0 [17]; pK[HSO₄]⁻=-3 [18]; [NiSO₄]⁰ β=10 [15]; K_a[HGly]⁰=4,3·10⁻³ [10]; pK[NiGly]⁺=5,77 [18]; pK[NiGly₂]⁰=10,57 [18]; pK[NiGly₃]⁻=14,18 [18]; pK[H₃PO₂]⁰=1,1 [18]; K[NiH₂PO₂]⁺=0,087 [19]. Вычисления проводили на ЭВМ по задаваемым константам.

Катодный выход по току определяли гравиметрически с помощью электронных весов «НТР-

80СЕ». Содержание фосфора в сплаве Ni-P определяли фотометрическим методом с построением градуировочного графика на фотоколориметре «Экотест 2020».

Микротвёрдость определяли до и после термообработки на микротвёрдомере по Викерсу «HVS-1000» при нагрузке 100г (толщина сплава 20 мкм). Термообработку покрытий сплава Ni-P проводили в электропечи СНОЛ-3/11-И2 в воздушной среде при 400 °С в течение 1ч.

Морфологию поверхности изучали методом СЭМ на приборе JEOL JSM-6510LV. Рентгенофазовый анализ состава сплава выполнен на приборе ДРОН 3-М при скорости развертки 2 °/мин. Сплав никель-фосфор (толщиной 20 мкм) осаждали на образцы из меди с двух сторон. Сплав исследовали на рентгеновском дифрактометре непосредственно после электроосаждения, а также после отжига в течение 1 ч при температуре 400°С в воздушной атмосфере. Съёмку выполняли на медном излучении CuKα, угловой интервал съёмки от 10,0 до 65,0°. Анализ фазового состава сплава и получение снимков поверхности проводили сотрудники ЦКП РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Результаты исследования

Исследуемые сульфатно-глицинатно-хлоридные электролиты являются сложными комплексными электролитами. Аминоуксусная кислота NH₂CH₂COOH в электролитах выполняет роль буферизирующего и комплексообразующего вещества.

В сульфатно-глицинатно-хлоридном электролите никель содержится в основном в виде положительно заряженных комплексов [NiGly]⁺, [NiCl]⁺, [NiOH]⁺, [NiH₂PO₂]⁺ – Σ36,95 мол.% и катионов Ni²⁺ (31,64 мол.%). Суммарная доля нейтральных комплексов никеля [NiSO₄]⁰, [NiGly₂]⁰, [NiCl₂]⁰ в электролите осаждения сплава никель-фосфор составляет 31,38 мол.%. Доля отрицательно заряженных комплексов [NiGly₃]⁻ в электролитах очень мала (<1 мол.%).

На основании полученных данных можно сделать вывод, что в сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитах присутствует дополнительный способ миграции по катионным комплексам никеля, который повышает скорость доставки никельсодержащих частиц к поверхности катода. Таким образом, в электролитах с аминоуксусной кислотой следует ожидать дополнительный вклад миграции в процесс массопереноса и, как следствие, реализацию наиболее высоких скоростей осаждения сплава Ni-P.

Одним из основных фактов, определяющих скорость осаждения сплава никель-фосфор, является способность электролита сопротивляться изменению pH при изменении концентрации

ионов гидроксония. При электролизе из-за совместного выделения металла и водорода pH раствора электролита возрастает как в объёме электролита, так и в особенности в прикатодном слое. Образующиеся при этом гидроксиды и основные соли никеля включаются в осадок и ухудшают

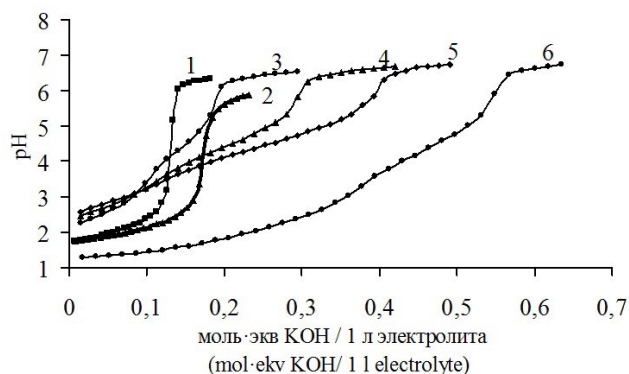


Рис. 1. Буферные кривые электролитов осаждения сплава никель-фосфор (NiSO₄·7H₂O 0,5 М, HCl 0,1 М, NaH₂PO₂·H₂O) с различной концентрацией аминоксусной кислоты, М: 1. – 0; 3. – 0,1; 4, 6 – 0,2; 5. – 0,3. Кр.2. – электролит с борной кислотой, рН₀ 1,7-2,5; кр. 6 – электролит подкисленный 1:4 H₂SO₄ до рН 1,2.

Fig.1. Buffer curves for Ni-P bath (NiSO₄·7H₂O 0,5 М, HCl 0,1 М, NaH₂PO₂·H₂O) with different concentrations of amino acetic acid, N: 1 – 0; 3. – 0,1; 4, 6 – 0,2; 5. – 0,3. Curve 2 – pH 1,7-2,5; curve 6 – H₂SO₄ added to adjust pH to 1,2

его качество. Для предотвращения гидроксидообразования при электролизе применяют буферизирующие добавки, обеспечивающие стабильность раствора при рНs, меньших величины рН_{но}.

На рис. 1 приведена зависимость буферных свойств электролита осаждения сплава Ni-P от концентрации аминоксусной кислоты. Буферные свойства улучшаются по мере увеличения концентрации аминоксусной кислоты (кр. 3-5, рис. 1). Буферная ёмкость электролитов определяется главным образом содержанием в них свободной аминоксусной кислоты. Наибольшая буферная ёмкость у электролита с максимальным содержанием аминоксусной кислоты 0,3 М (табл. 1). Можно отметить, что рост буферной ёмкости не пропорционален увеличению концентрации буферизирующей добавки. В отсутствие аминоксусной кислоты (рис.1, кр.1) буферные свойства электролита незначительны и буферная ёмкость в несколько раз меньше, за исключением интервала рН 2,0 – 3,0. Вероятно, это объясняется тем, что в растворе также присутствуют другие компоненты, играющие роль буферизирующих веществ – HSO₄⁻ и H₂PO₂⁻:

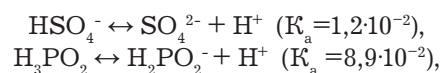


Табл.1. Буферная ёмкость и pH гидроксидообразования в электролитах осаждения сплава никель-фосфор с различной концентрацией аминокислотной кислоты.

Table 1. Buffer capacity of Ni-P baths with different concentrations of amino acetic acid and pH hydroxide formation.

Концентрация аминокислотной кислоты, М Concentration of glycine, M	pH ₀	pH _{г.о.} hydroxide formation	Буферная ёмкость β в различных интервалах pH Buffer capacity of solutions with glycine at pH				
			2,0-3,0	2,5-3,5	3,0-4,0	3,5-4,5	4,0-5,0
			0	1,67	6,1	0,07	0,02
0,1	2,11	6,3	-	0,06	0,041	0,048	0,051
0,2	2,34	6,4	-	0,095	0,079	0,097	0,099
0,2	1,23*	6,7	0,128	0,081	0,071	0,143	0,084
0,3	2,46	6,5	-	-	0,111	0,132	0,146
C H ₃ BO ₃ (0,5M)	1,71	5,4	0,088	0,029	0,007	0,005	0,008

* pH электролита понижали разбавленной серной кислотой 1:4

которые согласно их K_a должны проявлять свои буферные свойства в интервале pH 1 – 3.

Введение аминокислотной кислоты в электролит приводит к повышению значения pH гидроксидообразования от 6,1 (без аминокислотной кислоты) до 6,5 при её концентрации 0,3 М (табл. 1). Предположительно повышение pH_{г.о.} никеля объясняется тем, что аминокислотная кислота образует комплексы с никелем.

Из всех электролитов осаждения сплава Ni-P были получены гладкие блестящие покрытия в редких случаях с мелким единичным питтингом. Однако на всех образцах, осажденных при плотности тока 2А/дм² появляются матовые разводы, что предположительно, является влиянием органической добавки лаурилсульфата натрия, так как в его отсутствие такого эффекта не наблюдается.

Выход по току сплава зависит от концентрации буферизирующей аминокислотной кислоты (рис.

2). Наблюдается снижение выхода по току сплава Ni-P с повышением концентрации аминокислотной кислоты в электролите. Чем выше концентрация глицина в электролите, тем лучше стабилизируется pH и облегчается выделение водорода. В этом заключается отрицательное действие буферизирующей добавки аминокислотной кислоты на электроосаждение сплава.

С увеличением концентрации гипофосфита натрия, при постоянном значении катодной плотности тока, выход по току сплава никель-фосфор проходит через максимум (рис. 3), соответствующий концентрации гипофосфита натрия 0,05 моль/л.

Также исследовано влияние pH₀ в объёме электролита на ВТ сплава никель-фосфор. Выход по току сплава никель-фосфор (рис. 4) возрастает с повышением pH электролита, что можно объяснить снижением скорости выделения водорода в

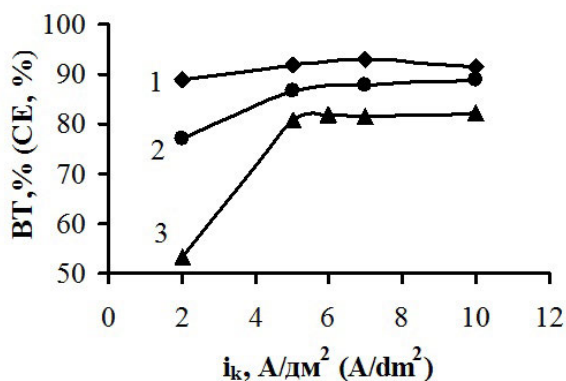


Рис. 2. Зависимость выхода по току сплава Ni-P от катодной плотности тока (i_k , А/дм²) при различной концентрации NH₂CH₂COOH (М): кр. 1 – 0,1; кр. 2 – 0,2; кр. 3 – 0,3. Концентрация NaH₂PO₂ · H₂O 0,05 М; pH₀ 2,3.

Fig.2. Effect of current density on current efficiency at different concentrations of glycine: 1 – 0,1; кр. 2 – 0,2; кр. 3 – 0,3. Sodium hypophosphite concentration 0,05 M; pH 2,3

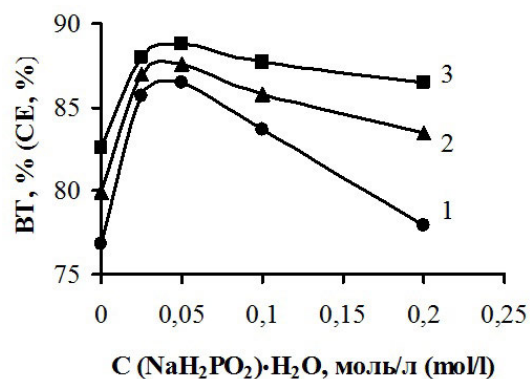


Рис. 3. Зависимость выхода по току Ni и сплава Ni-P от концентрации NaH₂PO₂ · H₂O (М) при различной катодной плотности тока (i_k , А/дм²): 1. – 5; .2. – 7; 3. – 10. Концентрация NH₂CH₂COOH 0,2 М; pH₀ 2,3.

Fig.3. Effect of sodium hypophosphite concentration (M) on Ni-P alloy current efficiency at different current densities: 1. – 5; .2. – 7; 3. – 10. Concentration of glycine 0,2 M, pH 2,3

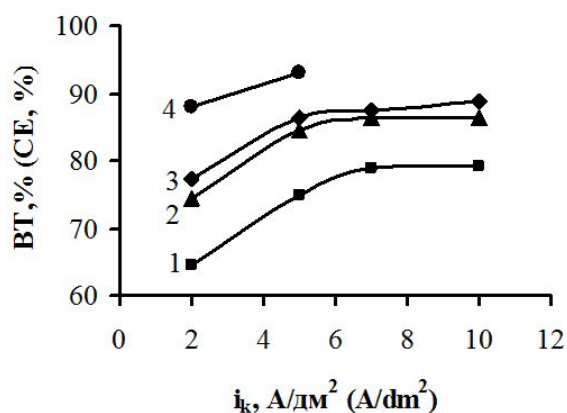


Рис. 4. Зависимость выхода по току сплава никель-фосфор от катодной плотности тока (i_k , А/дм²) при различном рН электролитов: 1. – 2,0; 2. – 2,2; 3. – 2,3; 4. – 3,0. Концентрация $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 0,2 М; $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,05 М

Fig.4. Effect of current density on current efficiency at different pH: 1. – 2,0; 2. – 2,2; 3. – 2,3; 4. – 3,0. Sodium hypophosphite concentration 0,05 М; glycine concentration 0,2 М

растворах с большим значением рН. Однако при плотностях тока 7-10 А/дм² (рН 3,0) осадки получались неудовлетворительного качества из-за включений гидроксидов никеля.

Определение содержания Р в покрытии сплавом Ni-P проводили для всех исследованных условий осаждения сплава. Содержание Р в сплаве изменяется от 0,7 до 5,5 мас.% (рис. 5 и 6). Увеличение содержания аминокислоты в электролите приводит к росту содержания фосфора в катодном осадке в большей степени при плотности тока 2 А/дм² (рис. 5).

Также исследовано влияние рН на состав сплава никель-фосфор. Изменение рН от 2,3 до 3,0 приводит к снижению содержания фосфора в сплаве от 4,7 до 3,6 мас.% при плотности тока 2 А/дм². Как показали исследования изменение рН от 2,2 до 2,5 единицы мало влияет на содержание Р в сплаве и составляет 4,6-4,7 мас.% при 2 А/дм².

Увеличение концентрации гипофосфита натрия в электролите повышает содержание фосфора в катодном осадке (рис. 6). При плотности тока 2 А/дм² повышение концентрации гипофосфита натрия выше 0,05 М приводит к незначительному росту содержания фосфора в катодном осадке. Можно отметить, что повышение концентрации гипофосфита натрия в два раза (от 0,025 до 0,05 М) приводит к примерно такому же изменению содержания фосфора в покрытии. При дальнейшем увеличении концентрации гипофосфита натрия пропорциональная зависимость не соблюдается.

Осадки сплава Ni-P характеризуются повышенной микротвёрдостью, особенно после термообработки, и значения микротвёрдости при-

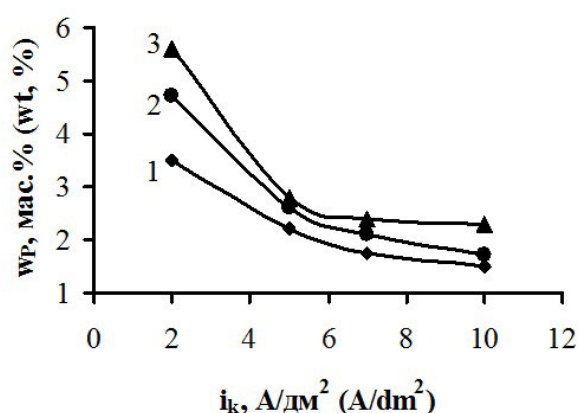


Рис. 5. Зависимость содержания фосфора в сплаве Ni-P от катодной плотности тока (i_k , А/дм²) при различной концентрации $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (М): 1. – 0,1; 2. – 0,2; 3. – 0,3. Концентрация $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0,05 М; рН 2,3

Fig.5. Effect of current density on phosphorous content in the deposits at different concentrations of glycine (М): 1. – 0,1; 2. – 0,2; 3. – 0,3. Sodium hypophosphite concentration 0,05 М, рН 2,3

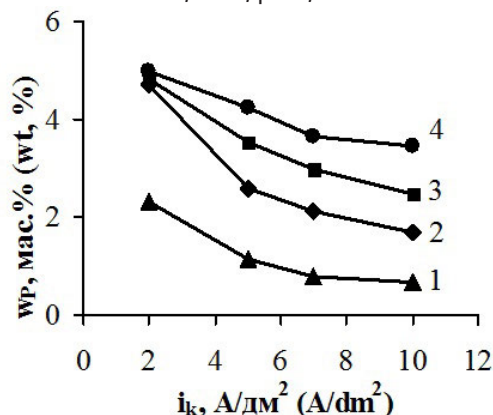


Рис. 6. Зависимость содержания фосфора в сплаве от катодной плотности тока при различной концентрации $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (М): 1. – 0,025; 2. – 0,05; 3. – 0,1; 4. – 0,2. Концентрация $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 0,2 М; рН 2,3

Fig.6. Effect of current density on phosphorous content at different concentrations of sodium hypophosphite (М): 1. – 0,025; 2. – 0,05; 3. – 0,1; 4. – 0,2; glycine concentration 0,2 М; рН 2,3

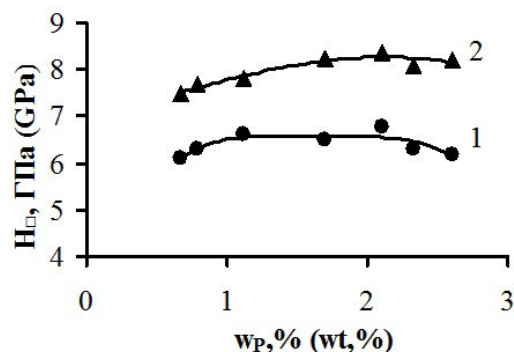


Рис. 7. Зависимость микротвёрдости сплава Ni-P от содержания Р в сплаве: 1. – до термообработки, 2. – после термообработки

Fig.7. Effect of P content on the hardness: 1. – prior to; 2. – after the heat treatment

Табл.2. Микротвердость сплава Ni-P (H, ГПа) до и после термообработки
Table 2. Ni-P coating hardness (GPa) prior to and after the heat treatment

$i_k, \text{A/дм}^2$ A/dm^2	C ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0,025 M				C ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 0,05 M			
	$w_p, \text{мас.}\%$	$w_p, \text{ат.}\%$	Без т/о, ГПа; prior to, GPa	После т/о, ГПа After, GPa	$w_p, \text{мас.}\%$	$w_p, \text{ат.}\%$	Без т/о, ГПа	После т/о, ГПа
2	2,3	4,3	6,4	7,8	4,7	8,5	4,9	7,7
5	1,1	2,1	6,2	8,1	2,5	4,6	6,2	8,2
7	0,8	1,5	6,1	8,2	2,1	3,9	6,8	8,4
10	0,7	1,3	6,0	8,3	1,7	3,2	6,5	8,2

мерно одинаковы при i_k 5-10 A/дм^2 для покрытий, полученных из электролитов с разной концентрацией гипофосфита натрия как до, так и после термообработки (табл. 2).

Изменение содержания фосфора в сплаве от 0,7 до 2,5 мас.% мало влияет на микротвёрдость покрытия (рис. 7).

Рентгеноструктурные исследования проводились для осадков сплава, полученных из электролита с концентрацией аминокислотной кислоты 0,2 M и гипофосфита натрия 0,05M, при плотностях тока 2 и 7 A/дм^2 с содержанием фосфора 4,7 и 2,1 мас.% (8,5 и 3,9 ат.%) соответственно. Установлено, что свежесаждаемые покрытия сплава никель-фосфор рентгеноаморфны и характеризуются наличием широкого галло в области 2θ равном $40-50^\circ$ (рис. 8а), $45-48^\circ$ (рис. 8в), что свидетельствует об образовании пере-

сыщенного твердого раствора фосфора в никеле. После термообработки сплава происходит перераспределение атомов в решетке твердого раствора, связанное с движением вакансий. Этот процесс способствует иницированию распада твердого раствора с образованием новых фаз – интерметаллических соединений (фосфидов), в нашем случае преимущественно Ni_3P (рис. 8 б, г). С увеличением содержания фосфора наблюдается увеличение интенсивности рефлекса Ni 111. Также после термообработки на рентгенограмме (рис. 8 г) появляется рефлекс Ni 200.

Покрытия сплавом никель-фосфор имеют вид глобул. После термообработки размеры глобул уменьшаются в два-три раза, покрытие равнозернистое, мелкозернистое (размеры зерен $<10-5 \text{ нм}$) (рис. 9).

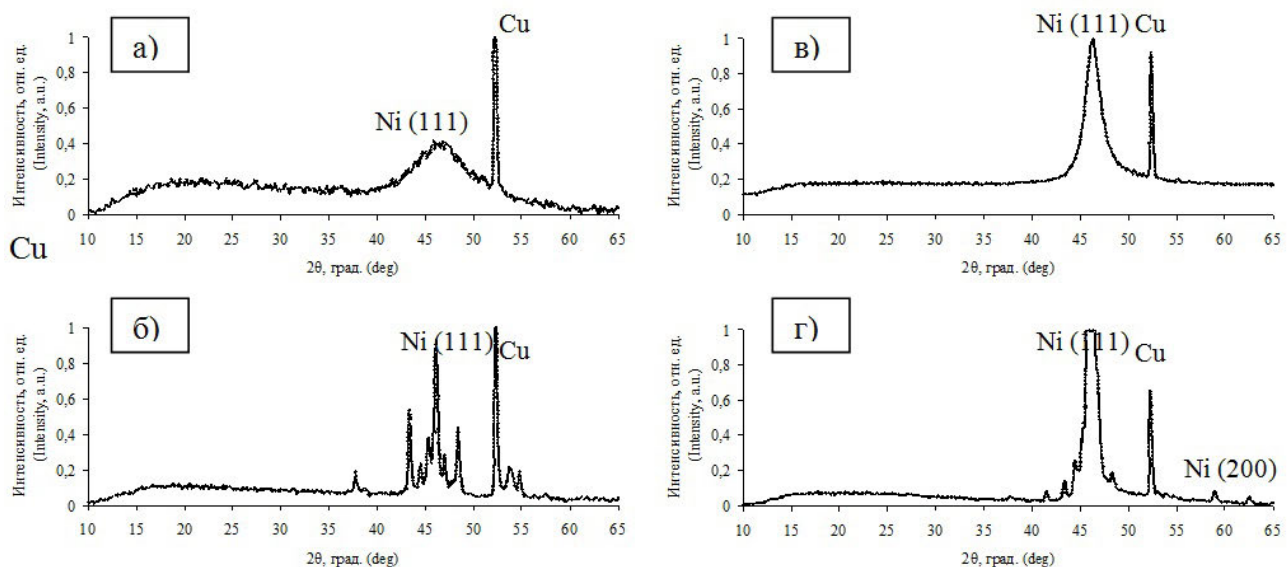


Рис. 8. Рентгенограммы покрытий Ni-P с различным содержанием фосфора в сплаве 8,5 ат.% (а, б) и 3,9 ат.% (в, г) до термообработки (а, в) и после термообработки (б, г)

Fig.8. X-ray image of Ni-P coatings with P content in the alloy 8,5at.% (a,b) and 3,9 at.% (в,г) prior to (a,в) and after (б,г) the heat treatment

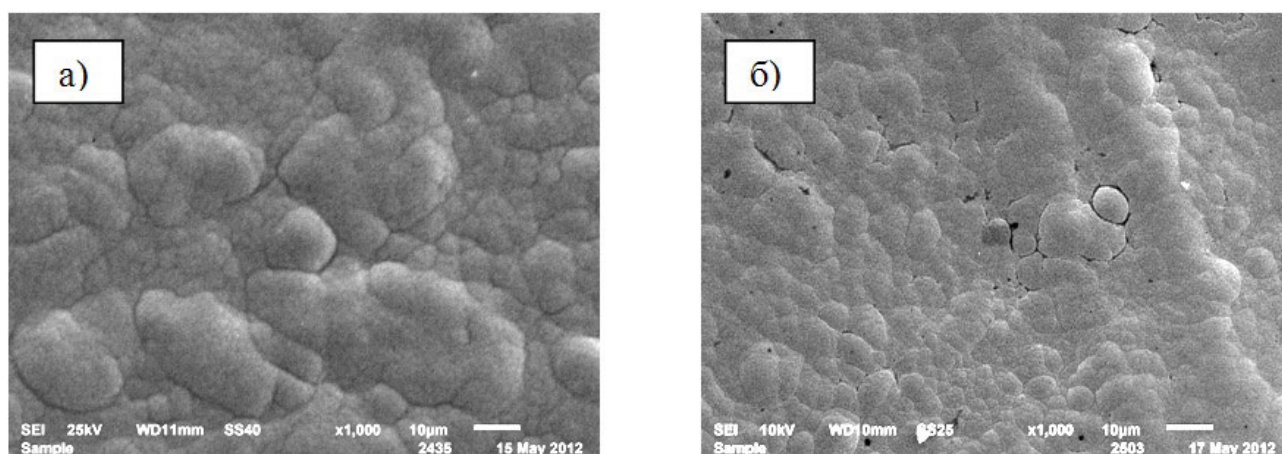


Рис. 9. Морфология поверхности покрытий сплавом никель-фосфор, осажденных при 7 A/дм^2 ($\times 1000$): а) до термообработки; б) после термообработки

Fig.9. Coatings surface morphology for coatings deposited at 7 A/дм^2 ($\times 1000$) prior to (a) and after (b) the heat treatment

Выводы

Получен сплав Ni-P с содержанием фосфора в сплаве от 0,7 до 5,5 мас.%, которое увеличивается с повышением концентрации гипофосфита натрия и снижением катодной плотности тока до 2 A/дм^2 .

Выход по току сплава Ni-P находится в пределах от 53 до 93 % и растёт с повышением pH и катодной плотности тока.

Сплав Ni-P имеет повышенную микротвёрдость как до, так и особенно после термообработки. Следует отметить, что при варьировании параметров электролиза: pH, концентрации аминокислоты в электролите, происходят относительно небольшие изменения состава сплава в интервале i_k 5-10 A/дм^2 . При этом микротвёрдость осадков сплава как до, так и после термообработки мало изменяется (рис. 7), что важно при осаждении сплава Ni-P на детали сложного профиля.

Авторы выражают благодарность Ю. Д. Гамбургу за помощь в обработке результатов рентгеноструктурных исследований.

Литература

1. Вахидов Р. С. Электроосаждение некоторых металлофосфорных сплавов: Автореф. дисс. д-ра хим. наук. М. 1974. 41 с.
Vakhidov R.S. Electrodeposition of Some Metal-Phosphorous Alloys. M. 1974. 41 p.
2. Авербух М. Е. Исследование электроосаждения и анодного поведения никель-фосфорных сплавов в различных условиях. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Алма-Ата. 1981. 27 с.
Averbukh M.E. A Study of Electrodeposition and Anodic Behavior of Nickel-Phosphorous Alloys under Different Conditions. Autoref. Diss. Cand. Chem.Sci. Alma-Ata. 1981. 27 p.

3. Вишенков С. А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975. 812 с.
Vishenkov S.A. Chemical and Electrochemical Methods for the Deposition of Metal Coatings. M.: Machinebuilding, 1975. 812 p.
4. Лайнер В. И., Кудрявцев Н. Т. Основы гальваностегии: Ч.1. М.: Металлургиздат, 1953. 624 с.
Layner V.I., Kudryavtsev N.T. Fundamentals of Electroplating. Part 1. M. Metallurgizdat, 1953. 624 p.
5. Матулис Ю. Ю. Изменение состава прикатодного слоя при электроосаждении никеля / Ю. Ю. Матулис, О. К. Гальдикене // Тр. АН. Лит. ССР, сер. Б., 1964. Т. 4, № 39. С. 61-69.
Matulis Yu.Yu., Galdikene O.K. Changes in the Composition of Cathode Layer in the Process of Nickel Depositions. Trans. Lit.Acad.Sci. ser. B, v.4, № 39. P.61-69.
6. Павлова В. И., Дровосеков А. Б., Цупак Т. Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из разбавленных ацетатно-хлоридных электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. 1997. Т.5, №4. С.33-40.
Pavlova V.I., Grovosekov A.B., Tsupak T.E. Electrodeposition of Nickel-Phosphorous Alloy from diluted Acetat-Chlorid Solutions. J. Electroplating and Surface Treatment. 2012. v.IV, №4. P.33-40.
7. Спицина А. А., Цупак Т. Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего дикарбоновую кислоту // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. XIX, №3. С.42-46.
Spitsina A.A., Tsupak T.E. Electrodeposition of Nickel-Phosphorous Alloy from Sulfate-Chloride Bath Containing Dicarboxylic Acid. J.

- Electroplating and Surface Treatment. 2012. v.XIX, №3. P.42-46.
8. Цупак Т. Е., Юй Фэй, Сударкина И. А. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего янтарную кислоту // Ежегодная Всерос. научно-практич. конф. «Гальванотехника, обработка поверхности и экология – 2002»: Сб. докл. М., 2002. - С.140.
- Tsupak T.E., Yu Fey, Sudarkina I.A. Electrodeposition of Nickel-Phosphor Alloy from Sulfate-Chloride Bath Containing Tartaric Acid. Pros. Of Conf. "Electroplating, Surface Treatment, Environment. M. 2002. P.140.
9. Бейтс Р. Определение рН. Теория и практика. Л.: Химия, 1972. 400 с.
- Bejts R. pH Measurement. Theory and Practices. L.: Khimia, 1972. 400 p.
10. Добош Д. Электрохимические константы. М: Мир, 1980. 365 с.
- Dobosh D. Electrochemical Constants. M.: World, 1980, 365 p.
11. Кудрявцев Н. Т., Пшилуски Я. Б., Цупак Т. Е. Способ электролитического никелирования. // Авт. свид. №185169, Б.И. №5, 1966.
- Kudryavtsev N.T., Pshilusky Ya.B., Tsupak T.E. Methods of Nickel Electroplating. //USSR Pat. № 185169, 1966.
12. Кудрявцев Н. Т., Цупак Т. Е., Пшилуски Я.Б. Электролитическое покрытие никелем при высоких плотностях тока // Защита металлов. 1967. Т.3, №4. С.447-453.
- Kudryavtsev V.N., Tsupak T.E., Pshilusky Ya.B. Electroplating of Nickel and High Current Densities. //Protection of Metals. 1967. v.3, №4, P.447-453.
13. Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Пшилуски Я.Б. Электролитическое осаждение никеля при высоких плотностях тока // XI Intern. Wiss. Koll. Technische Hochschule. Ilmenau. 1966. S.1-6.
- Kudryavtsev V.N., Tsupak T.E., Pshilusky Ya.B. Electroplating of Nickel and High Current Densities. // XI Intern. Wiss. Koll. Technische Hochschule. Ilmenau. 1966. S.1-6.
14. Соцкая Н. В., Долгих О. В., Ву Тхи Зуен. Влияние природы фонового аниона на буферную емкость глицинсодержащих электролитов никелирования // Журнал физической химии. 2009. Т.83, №6. С.1073-1078.
- Sotskaya N.V., Dolgykh O.V., Vu Tkhy Zuen. Effect of the Anion of the Supporting Electrolyte on Buffer Capacity of Glyzine-containing Nickel Baths. J. Phys.-Chem., 2009, v.83, №6. P.1073-1078.
15. Smith R.M., Martel A.E. Critical stability constants. V.4. Inorganic Complexes. - N-Y-L: Plenum Press., 1976. 258p.
16. Bolan I.A., Janregui E.A., Arvita A.I. // Electrochim. Acto. 1963. V.8. 41p.
17. Morris D.E., Reed G.L., Short E.L., Staber D.N., Waters D.N. Nickel(II) chloride complexes in aqueous solution. Journal Nucl. Chem. 1965. V.27 №2. P.377-382.
18. Справочник химика. Т.III. М-Л.: Химия, 1964. 1008с.
- Reference Book of Chemists. M-L.: Khimia, v.III. 1964, 1008 p.
19. Медведков В.Н., Ерофеев Б.В. Комплексообразование в растворах Ni(II) и гипофосфита натрия // ДАН СССР. 1970. Т.191, №5. С.1106-1108.
- Medvedkov V.N., Erofeev B.V. Complex formation in Nickel (II) and Hypophosphite Solutions. Pros. Acad.Sci USSR. 1970. v.191., №5, P.1106-1108.

Сведения об авторах

Петрушова Ольга Юрьевна - аспирант, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.

Цупак Татьяна Евгеньевна - д.т.н., проф., E-mail tsupak@mail.ru; тел. (499)978-59-90

Information about authors

Petrushova O.Yu. - Post-graduate student, Electrochemical Eng. Dpt., Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miusskaya sq. 9

Tsupak T.E. - Prof., Doctor of Sci. E-mail tsupak@mail.ru; tel. (499)978-59-90; E-mail tsupak@mail.ru

УДК 621.357.7

Электроосаждение КЭП на основе никеля с диоксидом титана

Горелов С.М., Князева А.А., **Кудрявцев В.Н.**, Цупак Т.Е.

Ключевые слова: КЭП на основе никеля; электроосаждение; диоксид титана; распределение по размерам частиц; выход по току; микротвердость; морфология поверхности; катодные поляризационные кривые; коррозионная стойкость

Исследовано распределение частиц по размерам в электролите в зависимости от концентрации диоксида титана. Рассмотрено влияние второй фазы на выход по току, микротвердость, морфологию и коррозионную стойкость покрытий. Отмечено увеличение микротвердости с 221 HV до 362 HV при плотности тока осаждения 1 А/дм² и с 231 HV до 305 HV при плотности тока осаждения 6 А/дм². При концентрации 1 г/л TiO₂ в электролите происходит изменение характерной для никелевых осадков пирамидальной структуры поверхности. Показано, что КЭП с диоксидом титана обладают значительно более высокой коррозионной стойкостью по сравнению со стандартным никелевым покрытием. Доказано включение TiO₂ в покрытие.

Electrodeposition of Ni-TiO₂ Composite Coatings

Gorelov S.M., Knyazeva A.A., **Kudryavtsev V.N.**, Tsupak T.E.

Key words: Ni-based composite coatings, electrodeposition, TiO₂, particles size distribution, current efficiency, microhardness, surface morphology, cathode polarization curves, corrosion resistance

Electrodeposition of Ni-TiO₂ composite coatings at TiO₂ content in the bath up to 1 g/l was studied and TiO₂ particles size in the bath was determined (Fig.1., Table 1). Minimum average size -3,7 μm was found at TiO₂ concentration 0,1 g/l. The presence of TiO₂ in the bath did not change Ni current efficiency (Fig.2), which ranged from 81 to 99%. An increase in TiO₂ concentration caused an increase in the hardness: from 221 HV to 362 HV at 1 A/dm² and from 231 HV to 305 at 6 A/dm² (Table 2). Higher TiO₂ concentrations change coatings surface structure (Fig.3). Cathode polarization is reduced in the presence of TiO₂ in the bath (Fig.4). Results of accelerated corrosion tests show that corrosion resistance is improved at higher TiO₂ content (Table 3), especially at 1 g/l of TiO₂ and 1 A/dm², Ti content in the deposits being found by EDX method equal to 1,36 at.%

Введение

Никель чаще всего служит матрицей для композиционных электрохимических покрытий (КЭП), так как он обладает сродством к большинству частиц, применяемых в качестве второй фазы, и легко образует с ними покрытия. КЭП обладают улучшенными свойствами по сравнению со стандартным никелевым покрытием, а именно имеют более высокую микротвердость и коррозионную стойкость [1, 2].

Большой интерес представляют композиционные никелевые покрытия с диоксидом титана, что подтверждается наличием большого количества работ по данной тематике, сделанных за последние годы [3-6]. Из них следует, что добавление TiO_2 в электролит никелирования улучшает механические свойства и коррозионную стойкость никелевых покрытий. Основной проблемой получения таких композиционных покрытий является агломерация частиц TiO_2 в электролите. В покрытии, полученном из электролита Уоттса в присутствии органических добавок, количество наночастиц диоксида титана составляет до 3,5 об.%. Максимальное количество включенных частиц TiO_2 в покрытие может составлять до 9 об.% при условии очень большого содержания TiO_2 в электролите (50-100 г/л), низкой плотности тока и низких значений pH. Концентрация частиц TiO_2 в покрытии в первую очередь влияет на размер зерна металлических кристаллов и ориентацию кристаллов – при увеличении количества диоксида титана в покрытии, размер зерна никеля в матрице металла уменьшается. Добавление частиц TiO_2 в электролит существенно влияет на морфологию поверхности покрытий, микротвердость и коррозионную стойкость.

Задачей данной работы являлось исследование свойств никелевых покрытий, осажденных из электролита Уоттса в присутствии ультрадисперсного диоксида титана в небольших количествах (не превышающих 1 г/л). При этом исходили из предположения, что небольшие количества второй фазы меньше подвержены агломерации в электролите, в результате чего большее количество второй фазы включается в осаждаемое покрытие и отпадает необходимость использования больших концентраций TiO_2 в электролите для получения осадков с улучшенными свойствами.

Методика эксперимента

Для осаждения покрытий использовали электролит типа Уоттса (в дальнейшем – базовый электролит) следующего состава, г/л (М): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 270 (0,95), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 60 (0,25), H_3BO_3 – 30 (0,48). Режимы электролиза: температу-

ра 50 °С, pH 4,5, катодная плотность тока 1÷6 А/дм². Органические добавки (антипиттинговые, выравнивающие, блескообразователи,) отсутствовали.

В качестве второй фазы использовали порошок диоксида титана с кристаллической структурой анатаза и средним диаметром частиц 40 нм.

Никель осаждали на медь марки М1 и сталь 08кп. Осаждение проводили в стеклянной ячейке вместимостью 300 мл с рубашкой для обогрева и при перемешивании электролита с помощью магнитной мешалки. Предварительную подготовку поверхности образцов проводили по стандартным методикам [7]. В качестве анодов использовали никель марки Н0.

Навеску оксида титана вводили в небольшое количество электролита. Потом тщательно перемешивали при помощи магнитной мешалки, а затем полученная смесь в течение часа находилась в ультразвуковой ванне с целью измельчения агломератов частиц. Ультразвуковая ванна УЗДН-1 работает при частоте волн 35 кГц и мощности 50 Вт. После чего концентрированную суспензию добавляли в электролит, тщательно перемешивали и корректировали pH электролита.

Распределение частиц диоксида титана по размерам в рабочем электролите было определено с использованием программы NanoScope на приборе NanoSizer.

Выход по току измеряли гравиметрическим способом.

Микротвердость покрытий определяли с помощью микротвердомера HVS-1000 при нагрузке 100г.

Для подтверждения включения диоксида титана в покрытия использовали рентгенофлуоресцентный анализ (РФА), который проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6510 LV с приставкой для энергодисперсионного анализа INCA ENERGY.

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата Elins P30 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с, в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорид-серебряный электрод.

Ускоренные коррозионные испытания проводили по методу, основанному на убыли массы образцов, помещенных в коррозионную среду. В качестве коррозионной среды использовали 1 Н H_2SO_4 , 1 Н HCl, 1 Н HNO_3 . Время пребывания образцов в коррозионной среде – 24 часа. Массовый показатель коррозии – K_m^{\pm} , характеризует изменение массы (m) образца металла в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности металла S и к единице времени t.

Экспериментальная часть

Одной из главных характеристик получения КЭП является размер частиц второй фазы в электролите. Так на рис. 1 приведено интегральное распределение, а в табл. 1 – основные размеры частиц TiO_2 в электролите при различных концентрациях диоксида титана в нем. Из рис. 1 и табл. 1 видно, что наименьшими размерами вторая фаза обладает при концентрации диоксида титана в электролите 0,1 г/л, а при увеличении концентрации происходит рост среднего диаметра, что связано с повышением степени агломерации частиц. Однако стоит отметить, что средний диаметр частиц не превышал 7 мкм для всех используемых концентраций TiO_2 .

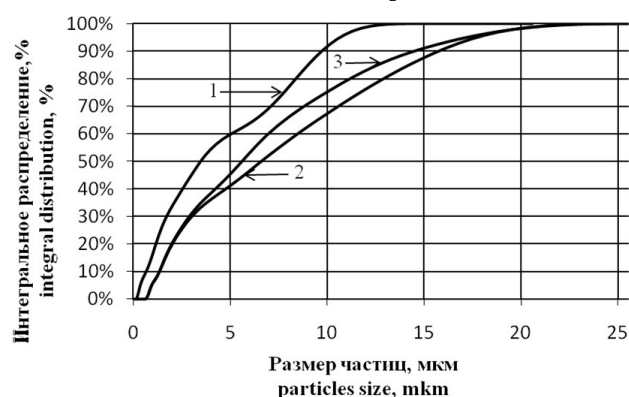


Рис. 1. Интегральное распределение частиц диоксида титана по размерам в электролите при различной концентрации TiO_2 , г/л: 1. – 0,1; 2. – 0,5; 3. – 1,0

Fig.1. Integral distribution of TiO_2 particles size at different TiO_2 concentration (g/l): 1. – 0,1; 2. – 0,5; 3. – 1,0

Выход по току никеля составляет от 81 до 99 %. С увеличением плотности тока выход по току никеля увеличивается. Такая зависимость наблюдается как для базового электролита, так и для электролита с добавками (рис.2).

При добавлении в электролит дисперсной фазы в концентрациях 0,1г/л и 0,5 г/л, выход по току больше, чем в базовом электролите. Однако при плотности тока 1 А/дм² выход по току практически совпадает для электролита без добавок и электролитов с диоксидом титана. При концентрации дисперсной фазы 1 г/л выход по току сни-

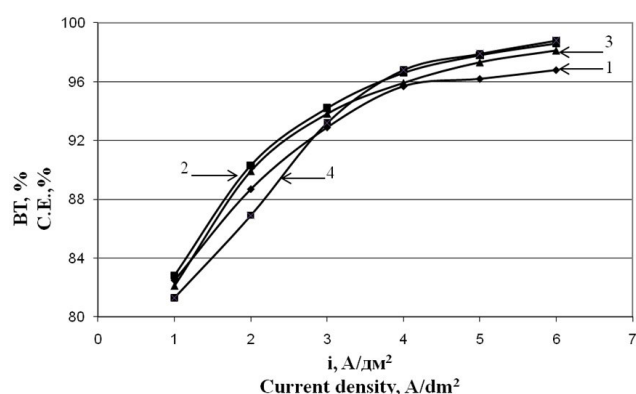


Рис. 2. Зависимость выхода по току от плотности тока для электролитов с различным содержанием TiO_2 , г/л: 1. – 0; 2. – 0,1; 3. – 0,5; 4. – 1,0

Fig.2. Effect of current density on current efficiency for the baths with different TiO_2 concentration (g/l): 1. – 0; 2. – 0,1; 3. – 0,5; 4. – 1,0

жается на 1 – 2 % при плотности тока 1 – 2 А/дм². Однако при плотности тока 3 – 6 А/дм² скорость осаждения никеля велика и присутствие в электролите оксида титана концентрацией 1 г/л влияет на процесс электроосаждения покрытия незначительно, поэтому выход по току увеличивается до значения как в базовом электролите.

Добавление диоксида титана в базовый электролит приводит к увеличению микротвердости покрытий при любых концентрациях второй фазы (табл.2). Для сравнения были выбраны покрытия, полученные при наименьшей и наибольшей рабочей плотности тока – 1 и 6 А/дм² соответственно. Этот выбор наиболее четко отражает влияние TiO_2 на микротвердость полученных осадков (табл.2). При увеличении концентрации второй фазы в электролите происходит значительное возрастание микротвердости покрытий. Причем при одинаковой концентрации диоксида титана в электролите покрытия, полученные при низкой плотности тока, обладают более высокой микротвердостью, чем покрытия, полученные при высокой плотности тока. Это может быть связано со скоростью осаждения никеля – при плотности тока 1 А/дм² скорость осаждения ниже, чем при плотности тока 6 А/дм² и большее количество час-

Табл.1. Размер частиц TiO_2 в электролитах с их различной концентрацией
Table 1. TiO_2 particles size in the bath with different TiO_2 concentration

Концентрация TiO_2 в электролите, г/л TiO_2 concentration in the solution, g/l	d_{cp} , мкм d_{av} , μm	$d < 1$ мкм, % $d < 1 \mu m$	$d < 10$ мкм, % $d < 10 \mu m$
0,1	3,700	17,2	94,3
0,5	6,890	6,9	68,0
1,0	5,910	6,6	75,8

Таблица 2. Зависимость микротвердости покрытий от концентрации TiO_2 в электролите
Table 2. Coatings microhardness at different TiO_2 concentration

i , А/дм ² A/dm ²	Электролит Уоттса (Watt's bath), HV	Эл-т Уоттса (Watt's bath) + 0,1 г/л TiO_2 , HV	Эл-т Уоттса (Watt's bath)+ 0,5 г/л TiO_2 , HV	Эл-т Уоттса (Watt's bath)+ 1 г/л TiO_2 , HV
1	221	245	291	362
6	231	235	278	305

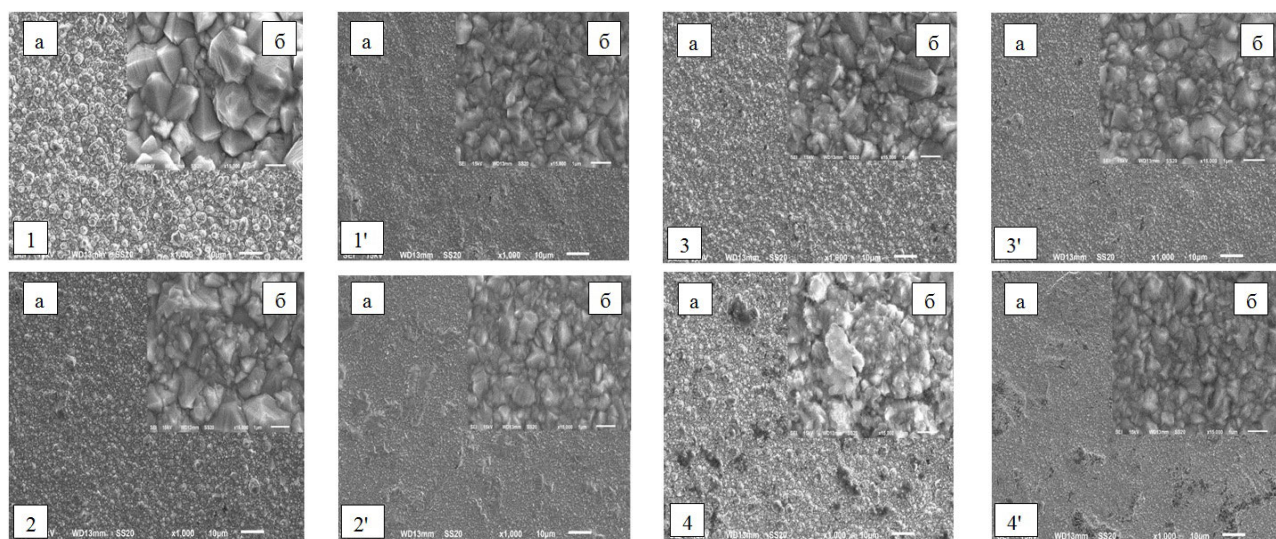


Рис. 3. СЭМ фотографии никелевых покрытий: 1, 2, 3, 4. – электролит Уоттса с добавкой TiO_2 , г/л: 0; 0,1; 0,5; 1,0 при плотности тока осаждения 1 А/дм²; 1', 2', 3', 4'. – электролит Уоттса с добавкой TiO_2 , г/л: 0; 0,1; 0,5; 1,0 при плотности тока осаждения 6 А/дм²; а. – увеличение в 1000 раз, б. – увеличение в 5000 раз

Fig.3. SEM photos of Ni coatings: 1,2,3,4. – Watt's bath with TiO_2 (g/l): 0; 0,1; 0,5; 1,0 at 1 A/dm²; 1', 2', 3', 4'. – same at 6 A/dm²; а. - x1000; б. - x5000

тиц диоксида титана, попадающих на поверхность растущего осадка, включаются в него.

Увеличение микротвердости можно связать с изменением морфологии поверхности. Как известно, при более высокой плотности тока никелевые покрытия получают более мелкокристаллические, что хорошо видно из рис.3. Кроме того при введении TiO_2 в электролит кристаллиты покрытия уменьшаются, что должно увеличивать микротвердость покрытия. Наибольшие изменения в морфологии покрытий происходят при концентрации диоксида титана в электролите 1 г/л, заметно изменение характерной пирамидальной структуры никелевого покрытия, полученного из электролита типа Уоттса.

Для изучения влияния диоксида титана на катодный процесс были получены суммарные катодные потенциодинамические поляризационные кривые (рис.4). Поляризационные кривые имеют схожую зависимость, но введение диоксида титана в электролит приводит к некоторой деполяризации процесса осаждения никеля, которая растет с увеличением концентрации диоксида титана в электролите. Это может быть связано с облегчением процесса выделения водорода.

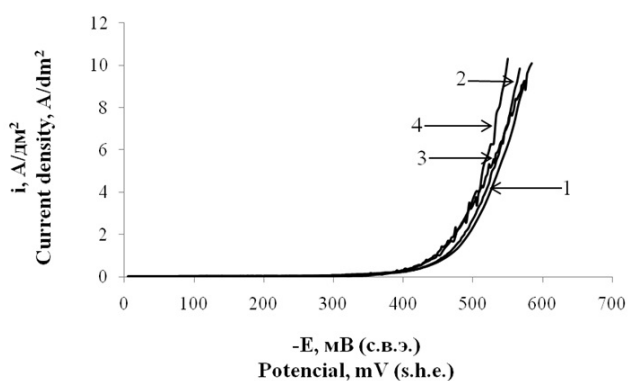


Рис. 4. Суммарные катодные поляризационные кривые осаждения никеля из электролита Уоттса (кр.1) и электролитов с добавками TiO_2 , г/л: 0,1; 0,5; 1,0 (кр. 2, 3, 4 соответственно)

Fig.4. Overall polarization curves for Ni deposition from Watt's bath (curve 1) and in the presence of TiO_2 (g/l): 0,1; 0,5; 1,0 (curves. 2, 3, 4 resp.)

Следует отметить, что наибольшая деполяризация наблюдается для кривой, соответствующей осаждению никеля из электролита с добавкой 1,0 г/л TiO_2 , также заметно уменьшение поляризуемости.

Таблица 3. Значения массового показателя коррозии покрытий в различной коррозионной среде
Table 3. Weight corrosion data in different media

Используемый электролит для получения испытываемого образца Bath composition	K_m , г/(м ² ·сут); g/(m ² ·day)
Коррозионная среда (Corrosive media) – 1Н H ₂ SO ₄	
Электролит Уоттса (Watt's bath)	42,5
Эл-т Уоттса (Watt's bath) + 0,1 г/л TiO ₂	41,3
Эл-т Уоттса (Watt's bath) + 0,5 г/л TiO ₂	35
Эл-т Уоттса (Watt's bath) + 1 г/л TiO ₂	25
Коррозионная среда (Corrosive media) – 1Н HCl	
Электролит Уоттса (Watt's bath)	35,1
Эл-т Уоттса (Watt's bath) + 0,1 г/л TiO ₂	33,5
Эл-т Уоттса (Watt's bath) + 0,5 г/л TiO ₂	21,6
Эл-т Уоттса (Watt's bath) + 1 г/л TiO ₂	18,8
Коррозионная среда (Corrosive media) – 1 Н HNO ₃	
Электролит Уоттса (Watt's bath)	полное растворение покрытия Complete dissolution of the coating
Эл-т Уоттса (Watt's bath) + 0,1 г/л TiO ₂	
Эл-т Уоттса (Watt's bath) + 0,5 г/л TiO ₂	60
Эл-т Уоттса (Watt's bath) + 1 г/л TiO ₂	52

Для оценки коррозионной стойкости композиционного покрытия были проведены ускоренные коррозионные испытания (табл.3). Для исключения возможности возникновения контактного тока между основой и покрытием, покрытие толщиной 25 мкм осаждали на титан, после чего снимали с основы без повреждений и затем проводили коррозионные испытания. Введение TiO₂ в электролит приводит к увеличению коррозионной стойкости покрытий. С ростом количества второй фазы в электролите значение массового показателя коррозии K_m уменьшается. Так в 1 Н HNO₃ осадки, полученные из базового электролита и электролита с добавлением 0,1 г/л диоксида титана, полностью растворились за сутки, а образцы, полученные из электролитов с добавлением 0,5 и 1,0 г/л TiO₂, выдерживают воздействие коррозионной среды. Улучшение коррозионных свойств может быть связано с тем, что диоксид титана экранирует поверхность покрытия или играет роль катодного протектора.

Улучшение механических и коррозионных свойств, приведенных выше, наиболее заметно проявляется для осадков, полученных из электролита с добавлением диоксида титана в концентрации 1,0 г/л и плотности тока 1 А/дм². Это объясняется тем, что при исследовании данных покрытий методом РФЛА был обнаружен титан в концентрации 1,36 ат.%, в пересчете на TiO₂ – 2,07 мас.%. В

покрытиях, полученных из электролитов с меньшими концентрациями TiO₂ в электролите титан обнаружен не был, что конечно может быть связано с аналитической чувствительностью метода.

Выводы

1. Доказана возможность получения КЭП на основе никеля с диоксидом титана при низкой концентрации TiO₂ в электролите. При концентрации второй фазы 1,0 г/л и плотности тока осаждения 1 А/дм² в покрытие включается 2,07 мас.% TiO₂.

2. Размеры частиц в электролите с увеличением концентрации второй фазы увеличиваются, но при выбранных концентрациях не превышают 7 мкм.

3. Выход по току покрытия составляет 81-99 % и мало зависит от концентрации диоксида титана в электролите.

4. Микротвердость покрытия увеличивается с увеличением диоксида титана в электролите и составляет 362 НV для покрытия, полученного из электролита с концентрацией TiO₂ 1,0 г/л и плотности тока 1 А/дм², а для покрытия, полученного из базового электролита 221 НV.

5. Введение диоксида титана в электролит приводит к изменению морфологии поверхности.

6. Диоксид титана вызывает деполяризацию катодного процесса. В зависимости от концентрации TiO_2 от 10 до 30 мВ.

7. Коррозионная стойкость композиционных покрытий с диоксидом титана в 1,5 – 2 раза выше коррозионной стойкости чистого никелевого покрытия.

8. Добавление ультрадисперсного диоксида титана в электролит никелирования в небольших концентрациях (0,1-1,0 г/л) приводит к существенным изменениям в структуре и свойствах никелевого покрытия.

Исследования состава покрытий методом РФЛА и снимки поверхности методом СЭМ выполнены при поддержке Центра коллективного пользования им. Д. И. Менделеева.

Литература References

1. Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. – М.: Химия, 1977. – 272 с.
Sayfullin R.S. Composite coatings and materials. – М.: Khimiya, 1977. – 272 p.
2. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. – Киев: Техніка, 1986. – 200 с.
Antropov L.I., Lebedinskiy Yu.N. Electrochemical composite coatings and materials. – Kiev: Tekhnika, 1986. – 200 p.
3. S. Spanou, E.A. Pavlatou, N. Spirellis: Ni/nano TiO_2 composite electrodeposits: Textural and structural modifications // *Electrochimica Acta*. 2009. Vol. 54. P. 2547 – 2555.
4. P. Bagheri, M. Farzam, A.B. Mousavi, M. Hosseini: Ni- TiO_2 nanocomposite coating with high resistance to corrosion and wear // *Surface & Coatings Technology*. 2010. Vol. 204. P. 3804 – 3810.
5. G. Parida, D. Chaira, M. Chopkar, A. Basu: Synthesis and characterization of Ni- TiO_2 composite coatings by electro-co-deposition //

Surface & Coatings Technology. 2011. Vol. 205. P. 4871 – 4879.

6. S.A. Lajevardi, T. Shahrabi: Effect of pulse electrodeposition parameters on the properties of Ni- TiO_2 nanocomposite coating // *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256. P. 6775 – 6781.

7. Дасоян М.А., Пальмская И.Я., Сахарова Е.В. Технология электрохимических покрытий. – Л.: Машиностроение, 1989. – 391 с.

Dasoyan M.A. Palmskaya I.Ya., Sakharova E.V. *Technology of Electrochemical Coatings*. – L.: Machinebuilding, 1989. – 391 p.

Сведения об авторах

Горелов Сергей Михайлович – ведущий инженер, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 123480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20; e-mail: gtech@muctr.ru

Князева Анастасия Алексеевна – студентка

Кудрявцев Владимир Николаевич – доктор химических наук, профессор; заведующий кафедрой; 125047, Москва А-47, Миусская пл., 9. Тел.: 8-499-978-5990; 8-495-495-2157 доб. 50-25; e-mail: gtech@muctr.ru.

Цупак Татьяна Евгеньевна – доктор технических наук, профессор. Тел.: 8-495-495-2157 доб. 50-68; e-mail: gtech@muctr.ru

Information about authors

Gorelov S.M. – senior engineer, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya sq. 9; tel.: 8-499-978-5990

Knyazeva A.A. - student

Kudryavtsev V.N. - professor, Doctor of science, Head of Dept.; e-mail: gtech@muctr.ru

Tsupak T.E. - professor, Doctor of science. E-mail tsupak@mail.ru; tel. (499)978-59-90

УДК 620.9, 621, 621.7

Определение технологических режимов при гидродинамической кавитационной очистке поверхностей деталей

Лебединский К. В., Курносов Н. Е.

Ключевые слова: Подготовка поверхности; кавитация; технология; ресурсосбережение

Приведены выводы по анализу технологической операции очистки поверхностей деталей перед гальваническими покрытиями от масляных загрязнений с использованием гидродинамической кавитации. Изложены результаты исследования взаимосвязей технологических режимов и параметров технологической среды при достижении стабильного качества очистки при выполнении гидродинамической кавитационной очистки с целью повышения энергоэффективности процесса, сокращения продолжительности операции и снижения ресурсозатрат.

Determination of Operating Conditions for the Process of Cavitation Cleaning of the Surface of Parts

Lebedinskiy K.V., Kurnosov N. E.

Keywords: Preparation of a surface; cavitation; technique; savings of resources

Surface cleaning before plating operations using cavitation technique was studied. Operating conditions were determined which ensure high quality surface cleaning, minimum process duration and consumption of materials.

Введение

В технологическом процессе производства многих изделий значительную часть занимает нанесение гальванических покрытий, перед которым обязательно проведение очистки поверхности деталей, преимущественно от масляных загрязнений. Особенность операции очистки заключается в повышенных требованиях к ее качеству, так как подготовка поверхностей является одним из определяющих факторов для получения качественного покрытия. Невыполнение требований по чистоте поверхности и несоблюдение технологических режимов очистки нередко приводит

к появлению дефектов покрытия и выбраковке изделий. Велика роль качественной очистки при проведении контрольных операций, сборки, а также при выполнении ремонтных работ. В машиностроении процессы подготовки поверхностей деталей достигают 10% технологических операций при изготовлении или ремонте изделий [1-5].

Для повышения производительности очистки наиболее перспективным направлением является использование гидродинамической кавитации, позволяющей достигнуть высокой чистоты поверхности деталей за счет комплексного воздействия технологической среды при существен-

Таблица 1. Значения коэффициента b (для концентрации NaOH) в температурном диапазоне 20–90 °C
Table 1. b values (for NaOH concentration) at temperature 20-90°C

Концентрация Concentration, NaOH, %	Значение b при температуре, °C b values at different temperatures, °							
	20	30	40	50	60	70	80	90
0,2	2,039	2,542	3,156	3,933	4,388	6,105	7,103	7,408
0,4	3,451	3,823	4,387	5,077	5,778	6,728	8,480	9,853
0,6	4,886	5,176	5,624	6,213	6,780	7,507	9,018	10,974
0,8	6,301	6,475	6,829	7,202	7,743	8,527	9,288	11,625
1,0	7,710	7,852	7,998	8,447	8,831	9,276	10,405	12,051

ном сокращении продолжительности операции и снижении ресурсозатрат [6, 7]. Однако широкое применение данной технологии сдерживается разрозненностью данных по влиянию параметров технологической среды на процесс удаления с поверхности деталей жидкостных загрязнений и рекомендаций по выбору рациональных параметров процесса и назначению технологических режимов [1-5, 8-9].

Основная часть

Основополагающим технологическим параметром операции очистки, особенно при обработке в концентрированных растворах кислот и щелочей, является основное время. Существующие методики расчета продолжительности очистки зачастую очень сложны и не в полной мере отражают действительную картину процесса при влиянии сопутствующих факторов физико-химического воздействия технологической среды.

Для определения продолжительности гидродинамической кавитационной очистки необходимо установить силу сцепления загрязнения с поверхностью очищаемой детали и необходимую мощность кавитационного воздействия для его удаления.

Как известно, сцепление загрязнения с поверхностью твердого тела определяется адгезией. В свою очередь, адгезия загрязнения жидкостного характера зависит от ее поверхностного натяжения и смачиваемости поверхности детали, которая для большинства материалов известна или поддается экспериментальному определению.

Для определения работы адгезии (A_a , Дж) загрязнения жидкостного характера на поверхности детали с учетом физико-химических свойств моющего раствора при очистке погружением возможно использовать теорию адгезионного взаимодействия и уравнение Б.А. Шишковского, увязывающего зависимость поверхностного натяжения от концентрации химических веществ и эмпирическую зависимость от температуры:

где σ_0 – поверхностное натяжение жидкости без химических веществ при 1 °C, Н/м; d – коэффициент, характеризующий зависимость поверх-

$$A_a = \left(\sigma_0 - d \ln \left(\frac{c}{b} + 1 \right) - \Delta\sigma_T T \right) (1 + \cos(\theta)) S,$$

ностного натяжения жидкости от действия химического вещества (для NaOH $d = 0,2$), Н/м; c – концентрация раствора, %; b – эмпирический коэффициент химического вещества (табл. 1); $\Delta\sigma_T = 0,42 \cdot 10^{-4}$ – изменение поверхностного натяжения жидкости при изменении температуры, Н/м·°C; T – температура жидкости, °C; S – краевой угол смачивания твердой поверхности, град.; – площадь поверхности загрязнения, м².

Например, эмпирический коэффициент химического вещества b для водного раствора NaOH, приведенный в табл. 1, найден экспериментально с использованием капиллярного метода определения поверхностного натяжения жидкости [3].

Гидродинамическая кавитационная очистка осуществляется в основном в водных растворах химических веществ. Так как моющий агент – это водный раствор, имеются ограничения по его температуре. В данном случае технологическая среда, не изменяя своего агрегатного состояния и свойств, имеет довольно узкий диапазон и находится в пределах температур от 1 до 99°C, однако на практике при очистке используется еще более узкая область (от 20 до 90°C).

Для расчета давления ($P_{\text{кум}}$, Па), развиваемого при схлопывании пузырька на загрязнении, может использоваться теория кавитационного разрушения загрязнений за счет местных ударов кумулятивных струй жидкости [10-14] с введением в выражение эмпирической зависимости изменения плотности жидкости от температуры:

$$P_{\text{кум}} = 4,16 \sqrt{gh\rho_T\beta},$$

где g – ускорение свободного падения, м/с²; h – глубина погружения очищаемого изделия, м; ρ_T – плотность жидкости при температуре, кг/м³; β – модуль

сжатия жидкости (относительное изменение объема жидкости, приходящееся на единицу изменения давления), Н/м² (для воды $\beta = 2,2 \cdot 10^9$ Н/м²).

Область воздействия единичного пузырька намного меньше площади загрязнения и для полного ее удаления необходимо приложение многократных схлопываний на всей поверхности.

Основной характеристикой гидродинамической кавитации для очистки поверхности предлагается считать мощность (N, Вт), которая определяется площадью загрязнения, количеством и размером воздействующих пузырьков. При использовании гидродинамической кавитационной установки необходимо учесть ее производительность и свойства жидкости:

$$N = \frac{P_{\text{кум}} M Q_{\text{уст}} z S}{R_{\text{ср}} L},$$

где $P_{\text{кум}}$ – давление, развиваемое при схлопывании пузырька на загрязнении, Па; M – количество воздействующих кавитационных пузырьков (количество пузырьков, находящихся вблизи поверхности загрязнения); $Q_{\text{уст}}$ – производительность гидродинамической кавитационной установки, м³/с; z – эмпирический коэффициент, учитывающий свойства жидкости (для водного раствора таблица 2); $R_{\text{ср}}$ – средний радиус кавитационного пузырька, м; L – расстояние от источника кавитационных пузырьков до очищаемой поверхности, м; S – площадь поверхности загрязнения, м².

Коэффициент z рассчитывается, исходя из найденных экспериментально [1] данных по содержанию основных газов в воде.

Количество воздействующих кавитационных пузырьков M (количество пузырьков, находящихся вблизи поверхности загрязнения) определяется с учетом объема моющего раствора с кавитационными пузырьками, размеров детали и пузырька

$$M = \frac{V_{\text{пуз}} V_{\text{дет}}}{V_{\text{мрп}}^2},$$

где $V_{\text{пуз}} = \frac{4}{3} \pi R_{\text{ср}}^3$ – объем пузырька, м³; $V_{\text{дет}}$ – объем, занимаемый деталью, м³; $V_{\text{мрп}}$ – объем моющего раствора с кавитационными пузырьками, м³.

Объем моющего раствора с кавитационными пузырьками ($V_{\text{мрп}}$, м³) занимает часть объема моющего раствора, зависит от параметров гидродинамической установки и равен:

$$V_{\text{МРП}} = \frac{1}{3} \pi L_{\text{max}} (R_{\text{MB}}^2 + R_{\text{MB}} r_{\text{B}} + r_{\text{B}}^2)$$

где L_{max} – максимальное расстояние, на которое может переместиться кавитационный пузырек за время существования, м; R_{MB} – радиус моечной ванны (для цилиндрической емкости) или радиус вписанной окружности (для других конфигураций ванн), м; r_{B} – радиус выходного патрубка гидродинамического кавитационного устройства, м.

Максимальное расстояние, на которое может переместиться кавитационный пузырек в потоке (L_{max} , м), равно с учетом изменений плотности жидкости от температуры:

$$L_{\text{max}} = v_{\text{кп}} \tau_{\text{жп}} \tau_{\text{кп}} = 0,91 \sqrt{\frac{2P_{\text{пот}} - \rho_T gh}{\rho_T}} R_{\text{ср}} \sqrt{\frac{1}{gh}} \tau_{\text{кп}}$$

где $v_{\text{кп}}$ – скорость кавитационного пузырька, м/с; $\tau_{\text{жп}}$ – время существования единичного пузырька, с; $P_{\text{пот}}$ – давление потока жидкости на выходе из гидродинамического кавитационного устройства, Па; $\tau_{\text{кп}}$ – эмпирический коэффициент времени существования кавитационного пузырька.

Окончательное выражение для M примет вид:

$$M = \frac{\frac{4}{3} \pi R_{\text{ср}}^3 V_{\text{дет}}}{\left(\frac{1}{3} \pi \left[\sqrt{\frac{2P_{\text{пот}} - \rho_T gh}{\rho_T}} \left(0,91 R_{\text{ср}} \sqrt{\frac{1}{gh}} \right) (R_{\text{MB}}^2 + R_{\text{MB}} r_{\text{B}} + r_{\text{B}}^2) \right] \right)^2 \tau_{\text{кп}}}$$

Таким образом, аналитическая зависимость для определения основного времени (t_0 , с) гидродинамической кавитационной очистки поверхности детали от загрязнения жидкостного характера в водных растворах с учетом физико-химических параметров технологической среды равно:

$$t_0 = \frac{A_a}{N} = \frac{0,22 A_a \sqrt{\frac{2P_{\text{пот}} - \rho_T gh}{\rho_T}} R_{\text{ср}}^2 \sqrt{\frac{1}{gh}} \tau_{\text{кп}}}{S \sqrt{gh} \rho_T \beta M Q_{\text{уст}} z}$$

Таблица 2. Значение коэффициента z в температурном диапазоне 20–90 °С
Table 2. Z value at temperature 20-90°C

Температура, t °С Temperature, °	20	30	40	50	60	70	80	90
Значение z , 10^{-4} Z value, 10^{-4}	0,63	0,87	1,21	1,70	2,34	3,37	4,88	7,18

Заключение

Использование полученного выражения позволяет определять один из основных параметров процесса гидродинамической кавитационной очистки деталей от жидкостных загрязнений и назначать технологические режимы выполнения операции. Это дает возможность обеспечить качественную очистку поверхности детали перед нанесением гальванических покрытий, сокращая время операции и энергетические затраты.

Список литературы/References

1. Спринг, С. Очистка поверхности металлов / С. Спринг. – М.: Мир, 1966. – 350 с.
Spring S., Metal Surface Cleaning. – M., World. 1966. -350 p.
2. Смирнов, Н. С. Очистка поверхности стали / Н. С. Смирнов, М. Е. Простаков, Я. Н. Липкин. – М. : Металлургия, 1978. – 232 с.
Smirnov N.S. Steel Surface Cleaning. M.: Metallurgy, 1978. – 232 p.
3. Крутоус, Е. Б. Мойка и очистка изделий в машиностроении / Е. Б. Крутоус, В. С. Ладнов М. И. Некрич. – Киев : Гос. изд-во технич. литературы УССР, 1963. – 222 с.
Krutous E.B. Washing and Cleaning of Parts in Machinebuilding. –Kiev: State Publishing House for technical literature USSR, 1963. -222 p.
4. Козлов, Ю. С. Очистка изделий в машиностроении / Ю. С. Козлов и др. – М. : Машиностроение, 1982. – 264 с.
Kozlov Yu.S. Parts Cleaning in Machinebuilding. –M. Machinebuilding, 1982. -264 p.
5. Иванов, Б. И. Очистка металлических поверхностей пожаробезопасными составами / Б. И. Иванов. – М.: Машиностроение, 1979. – 183 с.
Ivanov B.I. Cleaning of Metal Surfaces Using Inflammable Materials. –M. Machinebuilding, 1979. 183 p.
6. Лебединский, К. В. Совершенствование технологии гидродинамической кавитационной очистки деталей от масляных загрязнений: дис. ... канд. техн. наук. Пенз. гос. университет, Пенза, 2012.
Lebedinskiy K.V. Improved Technology of Hydrodynamic Cavitation Cleaning of Parts from Oily Contaminants. Diss..... Cand. Sci., Penza State University, 2012.
7. Лебединский, К. В. К вопросу гидрокавитационной интенсификации процесса очистки изделий машиностроения / К. В. Лебединский, Н. Е. Курносов // Известия Тульского государственного университета. Технические науки. – 2012. – № 1. – С. 147–156.
Lebedinskiy K.V. On the Intensification of Parts Cleaning in Machinebuilding Industry Using Hydrodynamic Cavitation. Transaction of Tula State University. Technical Science. 2012. №1. P. 147-156.
8. Ткаченко, А. Н. Кавитационные техника и технологии / А. Н. Ткаченко, И. М. Федоткин, В. А. Тарасов. – Киев : Техника, 2001. – 464 с.
Tkachenko A.N. Cavitation technique and technology. – Kiev: Tekhnika, 2001. -464 p.
9. Федоткин, И. М. Физические эффекты при гидродинамической кавитации и их практическое использование / И. М. Федоткин, И. В. Оржельский. – Киев, 2001. – 839 с.
Fedotkin I.M. Physical Effects during Hydrodynamic Cavitation and their use and Practice. – Kiev, 2001. -839 p.
10. Brennen, C. E. Cavitation and bubble dynamics / C. E. Brennen. – New York – Oxford : Oxford university press, 1995. – 282 p.
11. Young, F. R. Cavitation / F. R. Young. – London, U. K. : Imperial Collage Press, 1999. – 418 p.
12. Кнепп, Р. Кавитация / Р. Кнепп, Дж. Дейли, Ф. Хэммит. – М. : Мир, 1974. – 668 с.
Кнепп Р. Cavitation. М.: World. 1974. -668 p.
13. Пирсол, И. Кавитация / И. Пирсол ; пер. с англ. Ю. Ф. Журавлева ; ред., предисл. и дополн. Л. А. Эпштейна. – М. : Мир, 1975. – 95 с.
Pirsol I. Cavitation. ; transl. Yu.F.Zhuravlev. –M., World, 1975, 95 p.
14. Рождественский, В. В. Кавитация / В. В. Рождественский. – Л. : Судостроение, 1977. – 248 с.
Rozhdentstvenskiy V.V., Cavitation. – L.: Shipbuilding (Sudostroenie), 1977. – 248 p.

Сведения об авторах

Лебединский Константин Валерьевич,

к.т.н., вед. инженер, Пензенский государственный университет; Пенза, 440026, ул.Красная, 40; вед. научный сотрудник ЗАО «ВКМ групп»; тел. (8412) 36-80-71, E-mail: Lebedinskiy_K@mail.ru

Курносов Николай Ефимович,

д.т.н., профессор, заведующий кафедрой, Пензенский государственный университет, Пенза, 440026, ул. Красная, 40; тел. (8412) 36-80-71, E-mail: ttmo-pgu@mail.ru

Information about authors

Lebedinskiy Konstantin Valerevich,

candidate of engineering sciences, engineering manager Penza State University; carrying on research scientist «VCM Group» ltd. Tel.: (8412) 36-80-71, E-mail: Lebedinskiy_K@mail.ru

Kurnosov Nikolay Efimovich,

doctor of engineering sciences, professor, head of sub-department, Penza State University; tel.: тел. (8412) 36-80-71, E-mail: ttmo-pgu@mail.ru

Электрохимическое формирование пористых оксидных покрытий на ниобии

Байрачный Б.И., Ляшок Л.В., Токарева И.А.

Ключевые слова: ниобий; анодное окисление; пористый оксид ниобия; покрытие

Проанализированы особенности электрохимического формирования пористого оксидного покрытия на ниобии. Приведены сведения о кинетике анодного окисления ниобия во фторидсодержащих электролитах. Показано, что морфология поверхности формируемых оксидных пленок существенно зависит от режима электролиза и состава электролита. При определенных условиях анодирования образуется наноструктурированное оксидное покрытие с контролируемыми параметрами (диаметр пор, толщина пленки).

Electrochemical Formation of Porous Oxide Coatings on Niobium

Bayrachnyi B.I., Lyashok L.V., Tokareva I.A.

Key words: niobium; anodic oxidation; porous niobium oxide; coating

Formation of oxide layers on niobium by anodic oxidation was studied. Addition to the solution of F⁻ ions results in the appearance of three areas on the initial part of the oxidation curve (Fig.1), related with certain stages of the formation of porous oxide layer. The data obtained show that in the presence of an activator (HF) local destruction of the barrier layer starts which causes the formation of pores and successive formation of a porous oxide layer. Analysis of polarization curves leads to a conclusion (Fig.3) that activation of niobium electrode takes place in the presence of F⁻ resulting in the formation of pores and porous structure of the oxide layer. Surface morphology of the oxide layers obtained was studied by means of scanning electron microscopy (Figs.5,6). It was found that at certain conditions a regular net of nano-size pores is formed in the oxide layer on niobium, pores diameter ranging from 12 to 23 nm (Fig.5.4). At higher concentrations of HF up to 0,5M pores diameter becomes larger – 15 to 36 nm. At such concentration the rate of oxide dissolution becomes obviously higher than the rate of oxide formation resulting in the destruction of the oxide coating structure (Fig.5.3). Therefore, the use of fluoride-containing solution with the concentration of less than 0,5M should be used to create a porous oxide layer with opened pores. This research has demonstrated that the process of the formation of porous oxide layer can be controlled by changing the parameters of the process: process voltage and the concentration of fluorid-ions in the solution.

Исследованы особенности электрохимического формирования оксидного покрытия на ниобии. Показано, что при введении в электролит F^- в начальный момент роста анодной оксидной пленки на полученной зависимости (рис. 1) можно выделить три характерных участка, связанных с определенными стадиями роста пористого оксидного слоя. Полученные данные подтверждают, что при анодном окислении ниобия в растворе с активатором (HF) возникает локальное разрушение барьерного слоя, зарождаются поры и формируется пористое оксидное покрытие. На основании анализа поляризационных зависимостей (рис. 3) установлено, что в присутствии F^- происходит активация поверхности ниобиевого электрода, способствующая зарождению пор и формированию пористой структуры оксидного покрытия. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена морфология поверхности синтезированных оксидных покрытий (рис. 5, 6). Выявлено, что при определенных условиях электролиза на ниобии формируется оксидный слой, представляющий собой квазиупорядоченный массив наноразмерных пор, которые сверху открыты и имеют диаметр от 12 до 23 нм (рис. 5.4). С увеличением концентрации HF до 0,5 М размер пор составляет 15–36 нм. При этой концентрации фторид-ионов скорость процесса растворения оксида, по-видимому, уже превышает скорость его формирования, что приводит к растравливанию (разрушению) стенок пор и нарушению структуры оксидного покрытия (рис. 5.3). Поэтому для формирования анодного оксидного покрытия на ниобии с открытыми порами целесообразно использовать фторидсодержащий электролит с концентрацией HF менее 0,5 М. Таким образом, в работе показано, что морфологию и толщину пористого оксидного покрытия на ниобии можно контролируемо варьировать, изменяя параметры электролиза: напряжение анодирования и концентрацию фторид-ионов в электролите.

Введение

Анодные оксидные пленки (АОП) ниобия на протяжении многих лет привлекают внимание исследователей. Известно, что в зависимости от условий электролиза, в частности от используемого электролита, на ниобии образуются АОП двух типов: беспористые и пористые. Барьерный тип пленок (беспористый оксид) формируется в электролитах, не растворяющих анодный оксид. Такие пленки используют в качестве диэлектрика в оксидно-полупроводниковых конденсаторах, микроэлектронике и др. [1–3].

В последнее время все большее внимание ученые уделяют созданию и изучению свойств материалов, имеющих нанометровую структуру.

Среди известных способов формирования оксидных наноматериалов, одним из наиболее перспективных как с технологической, так и с экономической точек зрения, является метод анодного окисления вентильных металлов, в слабо растворяющих оксид электролитах [4]. В работе [5] показано, что АОП сформированные на ниобии во фторидсодержащих электролитах, имеют самоорганизованную нанопористую структуру. На сегодняшний день, исследование свойств и условий формирования таких покрытий является актуальным, поскольку данный материал имеет потенциальное практическое применение для создания широкого спектра устройств, таких как газовые сенсоры [6], солнечные батареи [7], катализаторы [8], тонкопленочные литиевые аккумуляторы [9] и др.

Несмотря на имеющуюся в литературе информацию по формированию пористых оксидных пленок на ниобии [5, 7, 9] в большинстве работ недостаточно отражены сведения о зависимости морфологии анодного оксида ниобия от условий его формирования. Следует отметить, что понимание процессов, лежащих в основе получения оксидных наноматериалов – важнейшее условие их формирования с заданным набором функциональных свойств. Актуальность решения указанной задачи определила направление исследований, проведенных в данной работе. Целью работы являлось установление влияния основных технологических параметров на кинетику процесса анодного окисления ниобия и определение факторов, влияющих на морфологию поверхности оксидных покрытий на ниобии.

Методика экспериментов

В качестве рабочего электрода использовали ниобиевую фольгу толщиной 0,1 мм, чистотой 99,99 %. Образцы химически полировали в течение 5 – 10 с при комнатной температуре (20–25 °С) в растворе следующего состава: $H_2SO_4 : HNO_3 : HF = 5 : 2 : 2$.

Для формирования АОП использовали растворы 1 М H_2SO_4 с добавлением HF (0,1 М; 0,25 М; 0,5 М; 1 М). Все электролиты были приготовлены из реактивов марки «х.ч.» и «ч.д.а.» на дистиллированной воде. Анодирование осуществляли во фторопластовой ячейке с использованием источника постоянного тока Б5-50 при комнатной температуре в вольтстатическом режиме. Материалом противоэлектрода служил свинец.

Поляризационные измерения проводили на потенциостате ПИ 50–1.1 в комплекте с программатором ПР–8 при скорости развертки потенциала $1 \cdot 10^{-2}$ В/с в потенциодинамическом режиме. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсереб-

ряный. Величины потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода.

Морфологию полученных покрытий изучали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа JSM-7001F.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Анализ литературы [5, 7, 9] показал, что пористый оксид ниобия (ПОН) образуется во фторидсодержащих электролитах, слабо растворяющих оксидную пленку. Для установления особенностей электрохимического формирования оксидного покрытия на ниобии рассмотрим стадии образования и роста АОП (рис. 1). Полученные на ниобии зависимости плотности тока от времени анодирования (рис. 1) хорошо согласуются с результатами, описанными в литературе [10, 11] при формировании АОП на алюминии и титане. Анодирование Nb в электролите без фторид-ионов приводит к экспоненциальному уменьшению плотности тока со временем, что характерно для формирования пленки барьерного типа.

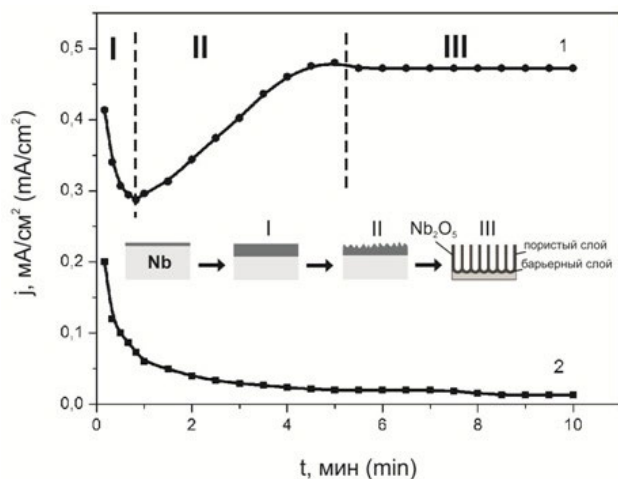


Рис. 1. Хроноамперограммы ниобиевого электрода при 20 В: 1. - 1 М H_2SO_4 + 0,5 М HF; 2. - 1 М H_2SO_4 . На вставке - схема роста пористого анодного оксида ниобия

Fig. 1. Current transients recorded during the anodization at 20 V: 1. - 1 M H_2SO_4 + 0,5 M HF; 2. - 1 M H_2SO_4 . The inset shows the scheme of growth of porous anodic niobium oxide

В начальный момент роста АОП в электролите, содержащем F^- , на полученной зависимости (рис. 1, кр. 1) можно выделить три характерных участка, связанных с определенными стадиями формирования пористого оксидного слоя. На первом участке наблюдается резкое падение плотности тока, обусловленное образованием на поверхности металла барьерного слоя. Эта стадия завершается достижением максимально возмож-

ной при данных условиях толщины барьерного слоя, которая соответствует минимальной плотности тока на рис. 1, кр. 1. Далее, на второй стадии, происходит рост плотности тока из-за увеличения площади поверхности оксида, вследствие зарождения пор в барьерной пленке. Третья стадия характеризуется практически неизменным во времени значением тока. На этой стадии происходит рост пористой части пленки, тогда как толщина барьерного слоя остается практически постоянной.

Таким образом, при электрохимическом формировании пористого оксида ниобия на аноде одновременно протекает несколько процессов, которые схематически представлены на рис. 2, а именно: формирование оксида (1), его растворение (2) и растворение металла (3) [12].

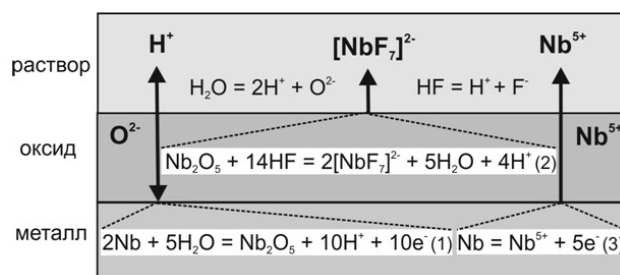


Рис. 2. Схема процессов, протекающих на межфазных границах при анодном формировании пористого оксида ниобия

Fig. 2. The scheme of the processes occurring at the interfaces during the formation of porous niobium oxide

Для выяснения общих закономерностей электрохимического поведения ниобия использовали метод линейной вольтамперометрии. Анализ поляризационных зависимостей (рис. 3), полученных на ниобии в электролитах с активатором (F^-) и без, свидетельствует, что на кривых наблюдается один характерный максимум. Наличие пика на вольтамперограмме может быть объяснено при рассмотрении того факта, что величина тока, протекающего через электрод, линейно зависит от потока электроактивных частиц на поверхность электрода, который, в основном, является линейной функцией градиента их концентрации. Изменение указанного градиента обуславливает изменение регистрируемой величины тока. В области потенциалов возрастающей ветви вольтамперограммы градиент концентрации увеличивается вследствие уменьшения концентрации электроактивных частиц на поверхности электрода. Причем скорость уменьшения концентрации возрастает из-за изменения потенциала (поляризация увеличивается). После достижения того момента, когда градиент концентрации уже не может компенсировать снижения концентрации электроактивных

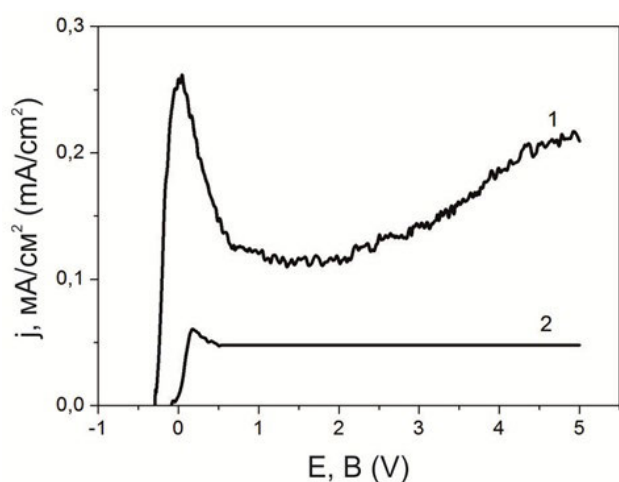


Рис.3. Потенциодинамические анодные поляризационные зависимости ниобиевого электрода в растворах:

1. - 1 M H₂SO₄ + 0,25 M HF; 2. - 1 M H₂SO₄

Fig. 3. Potentiodynamic anodic polarization curves of niobium electrode in solutions:

1. - 1 M H₂SO₄ + 0,25 M HF; 2. - 1 M H₂SO₄

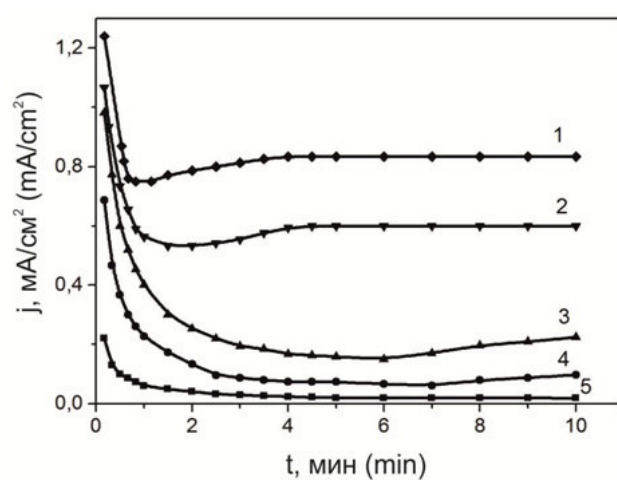
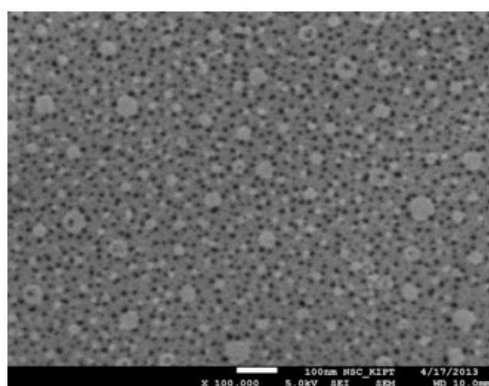
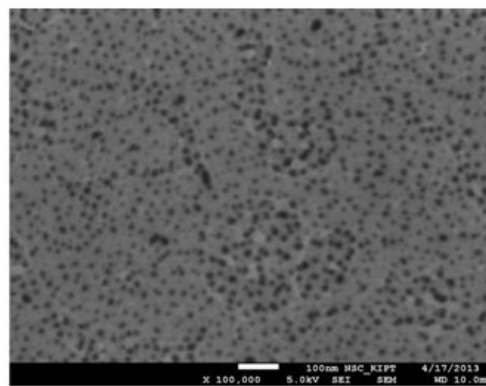


Рис.4. Хроноамперограммы ниобиевого электрода при 60 В: 1. - 1 M H₂SO₄ + 1 M HF; 2. - 1 M H₂SO₄ + 0,5 M HF; 3. - 1 M H₂SO₄ + 0,25 M HF; 4. - 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HF; 5. - 1 M H₂SO₄

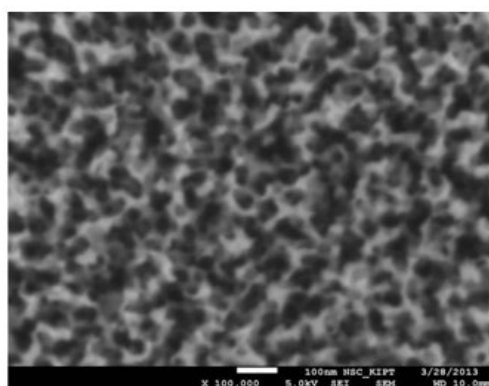
Fig. 4. Current transients recorded during the anodization at 60 V: 1. - 1 M H₂SO₄ + 1 M HF; 2. - 1 M H₂SO₄ + 0,5 M HF; 3. - 1 M H₂SO₄ + 0,25 M HF; 4. - 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HF; 5. - 1 M H₂SO₄



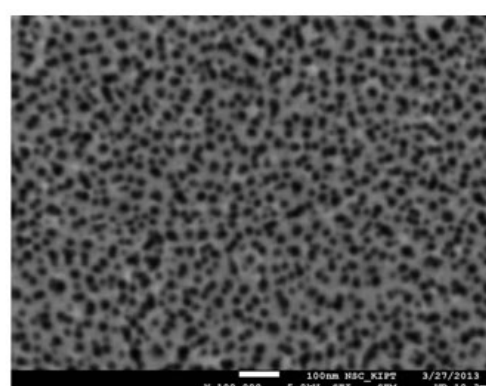
1



2



3



4

Рис.5. СЭМ поверхности анодного оксида ниобия синтезированного в течение 1 ч. Увеличение 100000, масштаб 100 nm:

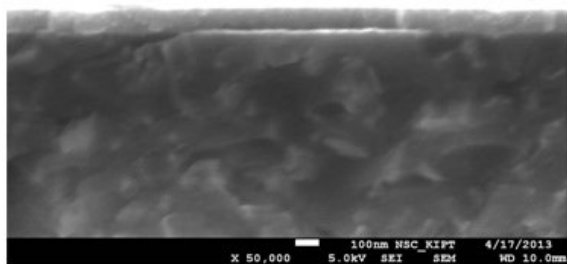
1. - 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HF, 60 В; 2. - 1 M H₂SO₄ + 0,25 M HF, 60 В;

3. - 1 M H₂SO₄ + 0,5 M HF, 60 В; 4. - 1 M H₂SO₄ + 0,25 M HF, 20 В

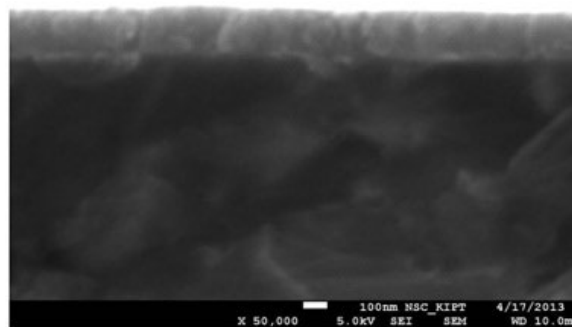
Fig. 5. SEM images of anodic niobium oxide prepared during 1 h Magnification 100000, scale 100 nm:

1. - 1 M H₂SO₄ + 0,1 M HF, 60 V; 2. - 1 M H₂SO₄ + 0,25 M HF, 60 V;

3. - 1 M H₂SO₄ + 0,5 M HF, 60 V; 4. - 1 M H₂SO₄ + 0,25 M HF, 20 V



1



2

Рис. 6. СЭМ поперечного сечения пористого оксида ниобия синтезированного в 1 М H_2SO_4 + 0,1 М HF в течение 1 ч. Увеличение 50000, масштаб 100 нм: 1. - 20 В; 2. - 40 В
Fig. 6. SEM of cross-section of niobium oxide prepared in 1 М H_2SO_4 + 0,1 М HF during 1 h. Magnification 50000, scale 100 nm: 1. - 20 V; 2. - 40 V

частиц у поверхности электрода, величина регистрируемого тока начинает уменьшаться [13].

При добавлении в электролит фторида, стационарный потенциал ниобия смещается в отрицательную сторону, ток пика значительно увеличивается, а при потенциалах выше 2 В на кривой 1 (рис. 3) наблюдается рост тока, обусловленный переходом от барьерного к пористому оксидированию. Исходя из этого, можно сделать вывод, что в присутствии F^- происходит активация поверхности ниобиевого электрода, способствующая зарождению пор и формированию пористой структуры оксидного покрытия.

Установлено, что при анодировании ниобия в растворе 1 М H_2SO_4 с увеличением концентрации HF в исследуемом диапазоне наблюдается общая тенденция повышения плотности тока (рис. 4), что может быть обусловлено взаимодействием F^- с пленкой Nb_2O_5 с образованием водорастворимого комплексного иона $[NbF_7]^{2-}$.

Может отметить, что концентрация HF является ключевым фактором при росте на ниобии пористого оксидного покрытия (рис. 5). Данные СЭМ показывают, что при концентрации 0,1 М HF по всей поверхности образца образуются поры круглой формы диаметром от 6 до 12 нм. С повышением концентрации HF агрессивность электролита возрастает, что в свою очередь способствует увеличению диаметра пор, а при концентрации 0,5 М HF процесс растворения оксида, по-видимому, доминирует над процессом его формирования, в результате чего образуется оксидный слой с растравленными порами (рис. 5.3). Поэтому для формирования анодного оксидного покрытия на ниобии с открытыми порами целесообразно использовать фторидсодержащий электролит с концентрацией HF менее 0,5 М.

При увеличении напряжения от 10 до 60 В плотность тока также возрастает, а морфология

поверхности оксидной пленки меняется, что видно из сравнения рис. 5.2 и 5.4. Это может быть связано с увеличением площади поверхности оксида вследствие повышения скорости его растворения из-за локального разогрева электролита при высоких напряжениях [11]. Толщина синтезированных оксидных пленок находится в диапазоне от 90 до 200 нм (рис. 6) и также как морфология непосредственно зависит от условий анодирования.

Возможность управляемо варьировать основными параметрами (диаметром пор, толщиной пленки) в комбинации с физико-химическими свойствами (высокой температурной, механической и химической стабильностью) синтезированных оксидных покрытий делает их привлекательным функциональным материалом. Как перспектива данной работы рассматривается использование полученных образцов в качестве электродного материала в источниках энергии.

Заключение

Проведенные исследования показали, что одним из основных факторов, определяющих кинетику процессов образования и дальнейшего роста пористого оксидного покрытия на ниобии, является соотношение скоростей окисления и растворения оксида, связанных с активностью электролита. Для формирования АОП на ниобии с открытыми порами целесообразно использовать фторидсодержащий электролит с концентрацией HF менее 0,5 М.

Литература

1. Байрачный Б.И., Андриященко Ф.К. Электрохимия вентильных металлов. Х.: «Вища школа», 1985. – 144 с.

- Bayrachnyi B.I., Andrushenko F.K. Electrochemistry of valve metals. Kharkov, 1985. -144 p.
2. Байрачный Б.И., Гурин В.Н., Ляшок Л.В. Физико-химические основы производства оксидно-полупроводниковых конденсаторов. К.: УМК ВО, 1992. – 168 с.
- Bayrachnyi B.I., Gurin V.N., Lyashok L.V. Physical-Chemical Basis for the Production of Oxide-Semiconductor Capacitors. Kiev.: UMC VO, 1992. -168 p.
3. Одынец Л.Л. Анодные оксидные пленки. Ленинград: Наука, 1990. – 200 с.
- Odynets L.L. Anodic Oxide Films. L.: Nauka. 1990. -220 p.
4. Singh S., Barden W., Kruse P. Nanopatterning of transition metal surfaces via electrochemical dimple array formation // *Acsnano*. – 2008. – Vol. 2, № 12. P. 2453–2464.
5. Sieber I., Hildebrand H., Friedrich A., Schmuki P. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium // *Electrochemistry Communications*. – 2005. – Vol. 7. – P. 97–100.
6. Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? // *Materials Science and Engineering B*. – 2007. – Vol. 139. – P. 1–23.
7. Ou J.Z., Rani R.A., Ham M.H. Elevated temperature anodized Nb₂O₅: a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies // *Acsnano*. – 2012. – Vol. 6, № 5. P. 4045–4053.
8. Nakajima K., Fukui T., Kato H. et al. Structure and Acid Catalysis of Mesoporous Nb₂O₅ · nH₂O // *Chem. Mater*. – 2010. Vol. 22., № 11. P. 3332–3339.
9. Yoo J.E., Park J., Cha G. et al. Micro-length anodic porous niobium oxide for lithium-ion thin film battery applications // *Thin Solid Films*. – 2013. – Vol. 531. – P. 583–587.
10. Атращенко А.В., Красилин А.А. Электрохимические методы синтеза гиперболических метаматериалов // *Наносистемы: физика, химия, математика*. – 2012. – Т. 3. – № 3. – С. 31–51.
- Atrashenko A.V., Krasilin A.A. Electrochemical Methods of Synthesis of Hyperbolic Metamaterials// *Nanosystems: Physics Chemistry Mathematics*. 2012. –v.3. №3. P.31–51.
11. Macak J.M. et al. TiO₂ nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 2007. – Vol. 11. – P. 3–18.
12. Jianling Zhao, Xixin Wang, Rongqing Xu et al. Preparation and growth mechanism of niobium oxide microcones by the anodization method // *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2007. – Vol. 10, № 4. P. C31–C33.
13. Иванов С.В. Нестационарная вольтамперометрия: диагностические критерии метода // *Химия и технология воды*. – 1996. – Т. 18. – № 1. – С. 3–52.
- Ivanov S.V. Nonstationary voltamperometry: diagnostic criteria of the Method// *Chemistry and Technology of Water*. 1996. V.18., №1, P.3–52.

Сведения об авторах

Байрачный Борис Иванович - д.т.н., проф., заведующий кафедрой технической электрохимии, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», 61002, Украина, г. Харьков, ул. Фрунзе, 21, тел. (057)707-63-95, e-mail: bb-i@ukr.net

Ляшок Лариса Васильевна - к.т.н., доцент, профессор, тел. (057)707–67–91

Токарева Ирина Анатольевна, аспирант, тел. (057)707–67–91, e-mail: ya.irishk@yandex.ua

Information about authors

Bayrachniy Boris Ivanovich, Doctor of Technical Science, prof., the Head of the Department of Technical Electrochemistry, National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute», 61002 Ukraine, Kharkov, str. Frunze, 21, tel. (057)707-63-95, e-mail: bb-i@ukr.net

Lyashok Larisa Vasilevna, Candidate of Technical Science, docent, prof., tel. (057)707–67–91

Tokareva Irina Anatolievna, post-graduate student, tel. (057)707–67–91, e-mail: ya.irishk@yandex.ua

«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, целесообразна 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

УДК 541.138.3

Исследование закономерностей хромирования из ионной жидкости на основе холин хлорида и хлорида хрома (III)

Солодов А.С., Солодов М.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г.

Ключевые слова: хромирование, трехвалентный хром, ионная жидкость, электроосаждение, холин хлорид, поляризационные исследования, микротвердость

Проведены исследования электропроводности ионной жидкости в зависимости от соотношения компонентов в ней. Исследовано влияние температуры и плотности тока на выход по току хрома. Проведено исследование прочности сцепления и микротвердости хромовых покрытий, получаемых из ионной жидкости.

A study of Chromium Plating from Ionic Liquids on the Basis of Choline Chloride and Chromium(III) Chloride

Solodov A. S., Solodov M. S., Soboleva E. S. , Koshel S. G.

Key words: chromium plating, trivalent chromium, ionic liquid, electrodeposition, choline chlorate, polarization measurements, micro hardness

Ionic liquids attracted interest of scientists only in recent two decades and this interest continues to grow up. About 1995 a term "ionic liquid" was introduced to designate molten organic salts comprising of large organic cations and inorganic or organic anions with melting temperature below 100°C [1]. Experiments have demonstrated that electrodeposition of metals from ionic liquids containing particular metal cation proceeds easily [2]. Chromium plating is still one of most widely used processes in electroplating, and by this reason the goal of this work was to study chromium plating process from ionic liquid containing Cr III. Following molar ratio of components: choline chlorate: chromium III as $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ were studied: 1:2;1:1; 2:1.3:1. The process was carried out 1-14 A/dm² and 40-60°C. Temperature dependence of specific conductivity at different molar rations is shown in Fig. 1. In all cases increasing conductivity with rising temperature was observed and maximum conductivity corresponds to 3 to 1 ratio. Effect of current density at different temperatures is shown at Fig. 2. At high current density current efficiency is increasing, however, dull deposits are formed which have poor adhesion to the substrate. The area of light bright coatings shifts to higher current densities with rising temperatures (Fig. 3). Optimum thickness of chromium coating ranges from 1 to 20 microns. Micro hardness varies from 600 to 800 HV. One of possible defects deposited from the ionic liquid is surface roughness (Fig. 4) caused by slow removal of hydrogen bubbles from metal surface due to relatively high dynamic viscosity of the ionic liquid.

Введение

Ионные жидкости привлекли интерес научной общественности лишь в последние два десятилетия, и этот интерес продолжает расти. Примерно в 1995 году был введен термин "ионная жидкость" в качестве расплавов органических солей, состоящих из объемных органических катионов и неорганических или органических анионов с температурой плавления ниже 100°C [1]. По своим свойствам они довольно близки к расплавам обычных неорганических солей. Однако в отличие от неорганических солей, органические соли не состоят из ионов правильной сферической формы, что приводит к меньшей энергии связи в кристаллическом состоянии и понижению температуры плавления. В связи с этим использование ионных жидкостей в качестве растворителей в современной гальванотехнике является перспективным. Кроме того, представляет интерес применение ионных жидкостей в качестве неводных растворов для электрохимических и электрокаталитических реакций. Как показывают исследования, осаждение металла из ионных жидкостей, содержащих тот же металл в составе катиона, происходит достаточно легко [2].

В настоящее время хромирование по-прежнему является одним из самых распространенных и востребованных процессов в гальванотехнике. Вместе с тем известно, что традиционное хромирование на основе шестивалентного хрома из-за высокой токсичности и канцерогенных свойств относится к экологически опасному гальваническому производству 1-го класса. Замена опасных стандартных электролитов хромирования на безопасные на основе трехвалентного хрома является одной из приоритетных задач современной гальванотехники. В связи с этим целью данной работы является исследование процесса хромирования из ионной жидкости в присутствии Cr(III).

Теоретический анализ

Ионные жидкости на основе холин хлорида могут легко эксплуатироваться в условиях окружающей среды. Они относятся к экономически жизнеспособным ионным жидкостям, которые могут быть использованы в промышленных масштабах. Электролиты, пригодные для электроосаждения металла, должны иметь высокую устойчивость к электрохимическому восстановлению и окислению. Однако можно предположить, что при электроосаждении металла могут происходить процессы окисления и восстановления ионной жидкости. При использовании нерастворимых анодов окисление растворителя на аноде становится неизбежным. Ионная жидкость может

быть вовлечена и в процесс восстановления на катоде, приводя к падению эффективности электроосаждения металла ниже 100%. В литературе встречаются разрозненные и порой противоречащие друг другу данные по поводу стабильности ионных жидкостей. Некоторые из возможных причин разногласий, оказывающих влияние на интерпретацию электрохимической стабильности ионных жидкостей, следующие: 1) медленный и сложный механизм реакции разложения ионных жидкостей на аноде и катоде; 2) применение или отсутствие защитной атмосферы над электролитом; 3) чистота ионной жидкости, так как наличие примесей приводит к возникновению различий в стабильности ионной жидкости; 4) различия в материале или структуре электродов, что приводит к различным путям реакций [3, 4].

Методика эксперимента

Исследования электропроводности электролита проводились с помощью кондуктометра типа ОК 102/1. Микротвердость покрытий измерялась на микротвердомере ПМТ-3 согласно ГОСТ 9450-76 при нагрузке 100 г. Испытания на прочность сцепления покрытия с основой проводилось методом нагрева согласно п. 5.9 ГОСТ 9.302-88. После остывания образцы с покрытиями контролировались на наличие сколов, вздутий, отслаивания или выкрашивания покрытия. При измерении выхода по току электроосаждение проводилось с использованием образцов из стали марки Ст3 площадью 1 см², анодом служила платина, объем электролита составлял 50 мл. Выход по току определялся гравиметрическим методом. При исследованиях инертная атмосфера не применялась. Катодное и анодное пространства не были разделены диафрагмой. Приготовление ионной жидкости включало в себя смешивание двух компонентов в определенном соотношении при нагревании (90 – 120 °С). Были исследованы следующие соотношения компонентов холин хлорида (ChCl) и хрома (III) хлорид гексагидрата (CrCl₃) (в мольных долях): 1:2, 1:1, 2:1, 3:1. Предварительная обработка образцов заключалась в механическом полировании, химическом обезжиривании и травлении в 4М HCl. Процесс осаждения проводился при температурах от 40 до 60°C и при плотностях тока от 1 до 14 А/дм².

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлена температурная зависимость удельной электропроводности при различных мольных соотношениях компонентов в ионной жидкости. Для всех рассмотренных случаев характерно возрастание электропроводности с повышением температуры, при этом для ионной

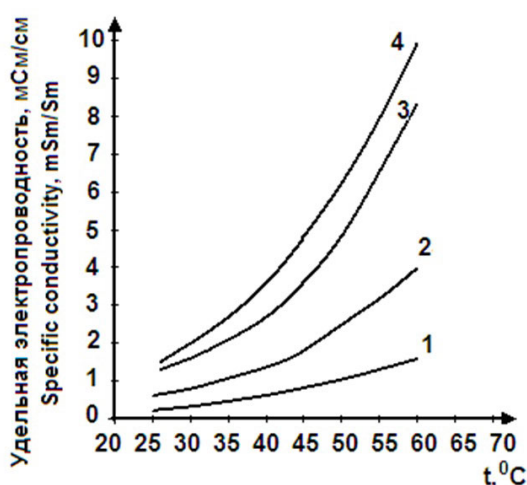


Рис.1. Температурные зависимости удельной электропроводности ионных жидкостей $\text{ChCl}:\text{1CrCl}_3$ (в мольных долях): 1. - 1:2; 2. - 1:1; 3. - 2:1; 4. - 3:1

Fig. 1. Temperature dependence of specific conductivity for following molar ratios: 1. - 1:2; 2. - 1:1; 3. - 2:1; 4. - 3:1

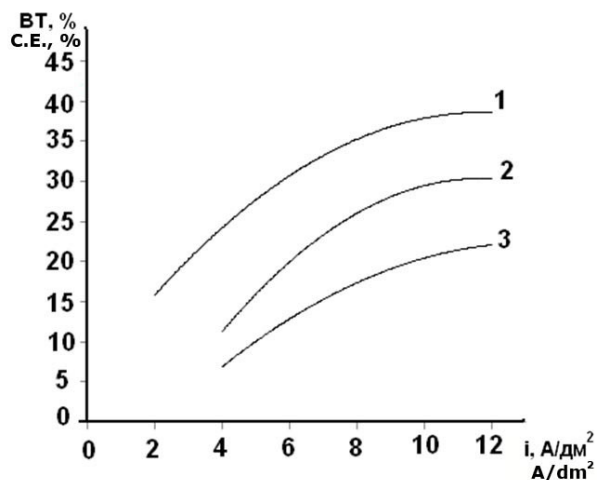


Рис.2. Зависимость выхода по току для процесса электроосаждения хрома из ионной жидкости состава $3\text{ChCl}:\text{1CrCl}_3$ при разной температуре: 1. - 40°C; 2. - 50°C; 3. - 60°C

Fig. 2. Current efficiency for molar ratio 3:1 at following temperatures: 1. - 40°C; 2. - 50°C; 3. - 60°C

жидкости состава $3\text{ChCl}:\text{1CrCl}_3$ наблюдается максимальная электропроводность. Полученные величины электропроводности, которые на порядок ниже значений электропроводности водных электролитов хромирования на основе трехвалентных солей хрома, свидетельствуют о том, что и напряжение в процессе хромирования из ионной жидкости будет существенно выше. Это потребует поиска путей его снижения.

На рис. 2 представлены зависимости выхода по току хрома от плотности тока, полученные при различных температурах. Видно, что с повышением температуры выход по току хрома уменьшается, что связано, по-видимому, как с облегчением процесса восстановления водорода, так и с восста-

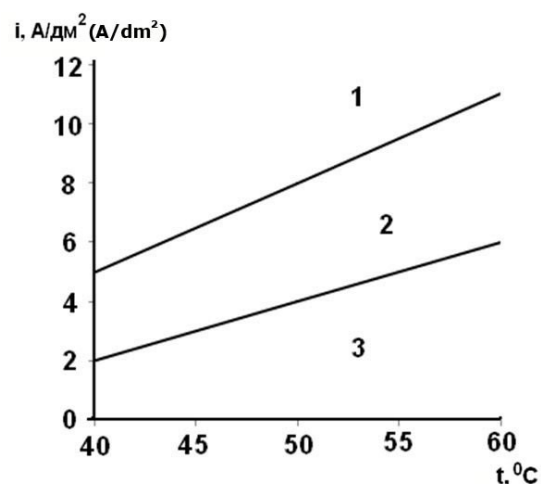


Рис.3. Диаграмма качества осадков от температуры и плотности тока: 1. - область матовых осадков; 2. - область блестящих осадков; 3. - отсутствие хромового покрытия

Fig. 3. Quality of deposits at different temperatures and current densities; 1. - dull deposit; 2. - bright deposits; 3. - unplanted surface area

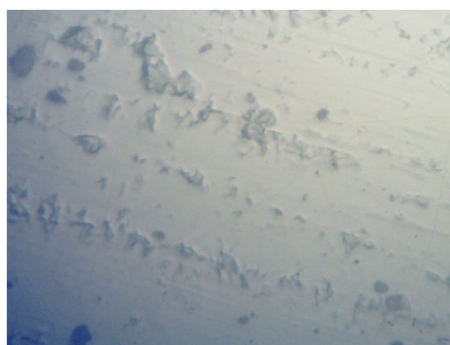


Рис.4. Микрофотография хромового покрытия, полученного при плотности тока 4 A/dm^2 и температуре 40°C (увеличение 600x).

Fig. 4. Chromium coating microphotography obtained at 4 A/dm^2 and t 40°C. (X600)

новлением органики. При повышении плотности тока происходит увеличение выхода по току, однако при этом происходит образование матовых осадков, которые имеют плохое сцепление с подложкой. Область светлых блестящих покрытий с повышением температуры отвечает более высоким плотностям тока (рис. 3). Оптимальные толщины хромовых покрытий составляют 1-20 мкм. При толщинах более 20 мкм происходит образование порошкообразных осадков хрома. При повышении температуры электролиза наблюдается получение более блестящих хромовых покрытий. Стоит отметить, что образование серых хромовых покрытий не происходит в исследованной области температур и плотностей тока.

Испытания на прочность сцепления покрытия с основой удовлетворяют требованиям ГОСТ 9.302-88. Микротвердость полученных покрытий

находится в интервале от 600 до 800 HV. После термообработки при температуре 400 °С в течение 2 часов микротвердость покрытий возрастает до 1200-1300 HV, однако при этом происходит растрескивание хромового покрытия.

Одним из возможных дефектов хромовых покрытий, полученных из ионной жидкости, является шероховатость поверхности (рис. 4), которая связана с плохим отрывом пузырьков водорода от поверхности образцов во время электролиза из-за относительно высокой динамической вязкости ионной жидкости.

Заключение

В результате проведенных исследований установлено, что для электроосаждения хрома оптимальным мольным соотношением компонентов ионной жидкости является $3\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3$. Максимальный выход по току хрома из ионной жидкости составляет 40 % (плотность тока 12 А/дм² и температура 40°С). Получены блестящие хромовые покрытия, обладающие хорошей адгезией и имеющие микротвердость не менее 600 HV. Максимально возможная толщина покрытия составляет 20 мкм.

Литература/References

1. Castner E. W., Wishart J. F. Spotlight on ionic liquids. // The Journal of chemical physics. 2010. Vol. 132, № 12. P. 120901.
2. Fuller J., Breda A.C., Carlin R.T. Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids // J. Electroanalytical Chemistry. 1998. Vol. 459. P. 29-34.

3. Burrell A. K., Del Sesto R. E., Baker T. M., McCleskey and Baker G. A., Green Chem., 2007, 9, 449-454.

4. Hapiot P. and Lagrost C., Chem. Rev., 2008, 108, 2238-2264.

Сведения об авторах

Солодов Александр Сергеевич - аспирант, Ярославский государственный технический университет; кафедра ОХТ и электрохимических производств; 150053, Ярославль, Московский пр-т, д. 88; 8(4852)54-72-01, 8-910-817-4706, solodov2010@gmail.com

Солодов Михаил Сергеевич - аспирант, тел. 8(4852)54-72-01, моб.тел.:8-980-709-4065, solodow.m@yandex.ru

Соболева Елена Савватьевна - к.т.н., доцент; тел. 8(4852)53-87-49, моб. тел.: 8-905-139-7942, es.soboleva@mail.ru

Кошель Сергей Георгиевич - д. х. н., заведующий кафедрой, моб.тел.: 8-910-665-4539, koshelsg@ystu.ru

Information about authors

Solodov A.S. – Post-graduate Student, Yaroslavl State University, Department Electrochemical Engineering; Moskovskiy Pr., 88; E-mail: solodov2010@gmail.com

Solodov M.S. - Post-graduate Student; tel.: 8(4852)54-72-01, mob.tel.:8-980-709-4065, E-mail: solodow.m@yandex.ru

Soboleva E.S. – Cand.Sci, Association Professor, tel.: . 8(4852)53-87-49; E-mail: es.soboleva@mail.ru

Koshel S.G. – Dr. Sci., Head of Dept.; e-mail: koshelsg@ystu.ru

УДК 544.65:615.841

Применение электроосажденного родия в качестве нерастворимого анода для эндоваскулярной эмболизации

**Евсеев А.К., И.П.Михайлов, Т.С.Попова,
Смирнов К.Н., Кругликов С.С., Гольдин М.М.**

Ключевые слова: анод, электрохимическая коагуляция, кровь, покрытие, родий

Исследована возможность применения электрохимической коагуляции крови при постоянном токе с помощью анодов из нержавеющей стали и платины, покрытых родием. Выбраны оптимальные величины силы тока и времени воздействия в процессе электрохимической коагуляции.

The Use of Rhodium Coating as an Insoluble Anode for the Endovascular Embolization

**Evseev A.K., Mikhailov I. P., Popova T. S, Smirnov K.N.,
Kruglikov S.S., Goldin M. M.**

Key words: rhodium, electrodeposition, electrochemical coagulation, blood, platinum

Platinum and stainless steel wire was plated with rhodium and used as an anode to stop bleeding by means of electrochemical coagulation. Wire electrode appr. 1 mm in diameter was inserted into blood vessel and polarized anodically (Fig.1). Coagulation process was found to depend on the anode potential (Fig.2). Experiments on coagulation were carried out using a device shown in Fig.3. Results obtained (Tables 1, 2, Figs. 4, 5) show that the rate of the coagulation process depends on the magnitude of current.

Введение

Экстренная остановка кровотечений до настоящего времени остается одной из актуальных проблем в медицине, несмотря на существование многочисленных способов хирургического и лекарственного гемостаза [1-3]. Развитие хирургических методов лечения требует совершенствования подходов для экстренной остановки кровотечений.

В поисках быстрого и эффективного метода остановки кровотечений некоторые исследователи еще в 1950-60-е годы обратились к явлению электрокоагуляции [4,5], которая может осуществляться как с помощью переменного тока высокой

частоты [6,7], так и с использованием постоянного тока [4,8].

При использовании постоянного тока коагуляция происходит за счет тромбообразования при взаимодействии ткани с положительно заряженным электродом [9-11]. Достоинством данного метода является отсутствие термического повреждения тканей, которое может привести к некрозам.

В ряде работ исследовано электрохимическое поведение факторов свертываемости [12-14] и влияние потенциала различных металлов и сплавов на процесс коагуляции [15]. Другие исследования посвящены подбору параметров процесса (си-

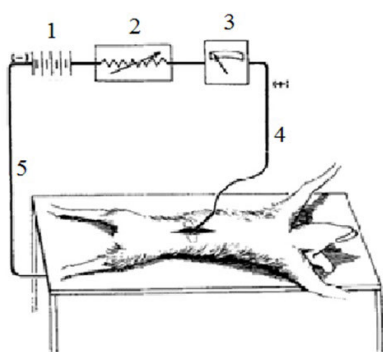


Рис.1. Схематичное изображения процедуры электрокоагуляции при постоянном токе:

1. - источник постоянного тока (батарея), 2. - сопротивление, 3. - миллиамперметр, 4. - положительный электрод (рабочий), 5. - отрицательный электрод (вспомогательный)

Fig.1. Diagram illustrating the process of electrocoagulation:
1. - DC source; 2. - Resistor; 3. - milliamperemeter;
4. - positive electrode (anode); 5. - negative electrode (auxiliary)

ла тока, время воздействия электрода на ткань, материал электрода) [10,16-27]. Однако имеющиеся методики электрохимической коагуляции тканей обладают рядом существенных недостатков, из которых выделим основные:

- использование в качестве материала электрода металлов, корродирующих в организме (например, медь, ее сплав с бериллием, сталь), что может приводить к отравлению тяжелыми металлами [19-21, 23,24,24, 26,28];

- длительное время процедуры (до 4 часов) [10,20,23].

Исследование взаимодействия материала электрода с кровью и другими тканями организма может помочь усовершенствовать метод электрохимической коагуляции и сделать его перспективным для использования в малоинвазивной медицине для остановки кровотечений.

Целью данной работы является исследование тромбообразования в зависимости от потенциала электрода и разработка метода электрохимической эндovasкулярной коагуляции с использованием материалов, инертных в хлоридных электролитах, не подвергающихся коррозии в условиях анодной поляризации и способных инициировать образование тромба внутри сосуда за время не более 60 сек.

Методика эксперимента

Схема процесса показана на рис.1. В качестве рабочих электродов был использован точечный электрод ($5 \cdot 10^{-4}$ дм²) из поликристаллической платины и проводник из нержавеющей стали с полимерным покрытием TSCF-35-145-3 от фирмы CookMedicalInc., США, на торец которого наносили родиевое электролитическое покрытие. В

качестве вспомогательного электрода использовалась титановая проволока с рабочей площадью поверхности 0,1 дм². Величину тока регулировали и контролировали с помощью потенциостата IPC-ProL(НПФ «Вольта», Россия).

Перед нанесением покрытия конец проводника подвергали механической обработке шлифовальной бумагой М10, промывке в холодной воде, обезжириванию, промывке в холодной воде, активации в 18%-ной соляной кислоте, промывке в теплой воде перед нанесением покрытия.

Родиевое электролитическое покрытие наносили из раствора электролита, содержащего 2 г/л $Rh_2(SO_4)_3$ (по мет.) и 50 г/л H_2SO_4 при температуре 35°C, катодной плотности тока 2 А/дм² в течение 4 мин.

После нанесения покрытия образец промывали теплой водой и подвергали сушке.

Образцы крови практически здоровых людей (доноров) получали с помощью вакуумной системы пробоотбора в пробирках с ЭДТА456036 (Vacuette, Австрия). Объем пробы для исследования составлял 5 мл.

Результаты и их обсуждение

Согласно разработанной нами ранее модели взаимодействия электропроводных материалов с кровью, этот процесс является электрохимическим. Указанные электропроводные материалы, контактирующие с кровью, в рамках предложенной модели являются электродами. На поверхности такого электрода, погруженного в кровь, образуется двойной электрический слой, от параметров которого зависит сохранность форменных элементов крови. Была найдена зависимость убыли форменных элементов крови от потенциала электропроводного материала (рис. 2), представляющая собой прямую, из точки пересечения которой с осью абсцисс можно определить потенциал, соответствующий отсутствию взаимодействия в системе электрод - кровь и области потенциалов, отвечающих их разрушению [29]. Именно эта область потенциалов необходима нам для реализации метода электрохимической коагуляции.

Известно, что рабочий электрод для электрохимической коагуляции при постоянном токе должен обладать высокой коррозионной стойкостью при анодной поляризации среде организма. Данному требованию удовлетворяют электроды из благородных металлов (платина, золото и др.). Однако наибольшей коррозионной стойкостью обладает родий [30,31], который и был выбран нами в качестве покрытия для рабочего электрода.

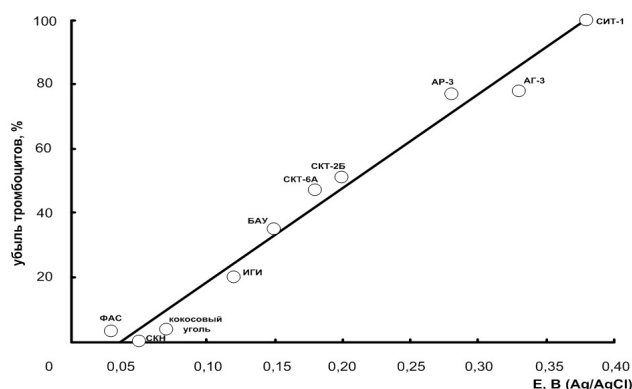


Рис.2. Зависимость убыли тромбоцитов от потенциала при контакте с активированными углями
Fig.2. Effect of charcoal potential on the loss of trombocites

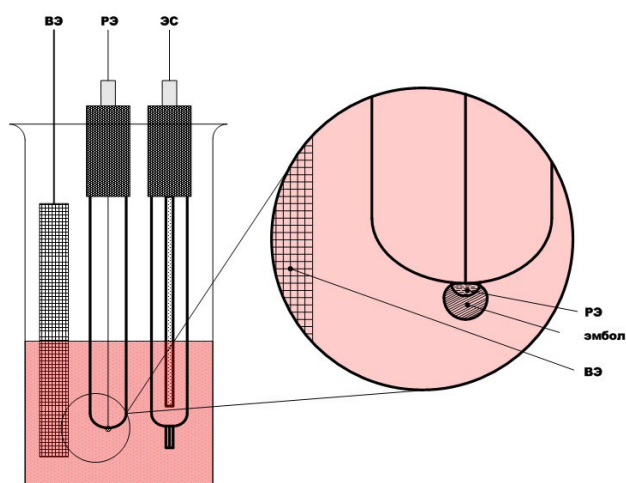


Рис.3. Схема модельной установки для электрохимической коагуляции крови. РЭ – рабочий электрод (анод), ВЭ – вспомогательный электрод (катод), ЭС – хлоридсеребряный электрод сравнения

Fig.3. Experimental unit for electrochemical blood coagulation; РЭ - anode; ВЭ – auxiliary electrode (cathode); ЭС – reference electrode (Ag/AgCl)

Прежде всего, были исследованы параметры модельного процесса электрохимической коагуляции форменных элементов крови на платиновом точечном электроде с родиевым покрытием в диапазоне силы тока от 100 до 750 мкА и времени воздействия от 15 до 120 сек. Схема установки представлена на рис. 3.

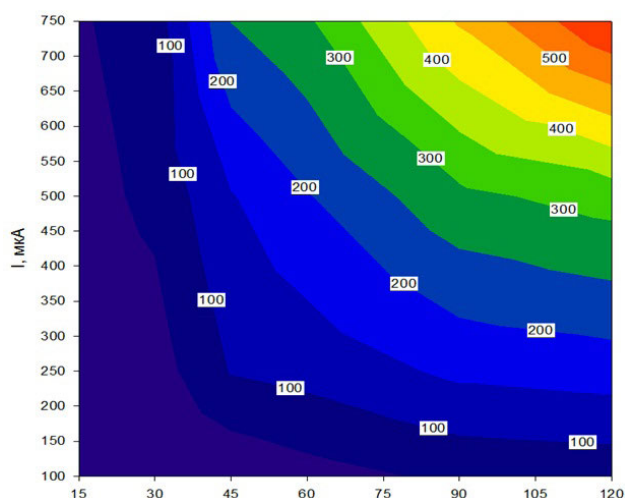


Рис.4. Диаграмма зависимости объема сгустка (10⁻⁵ см³) от величины тока и времени электрохимической поляризации электрода

Fig.4. Volume of blood particle at different currents and polarization time

Если принять форму образовавшегося сгустка за эллипсоид, то его приблизительный объем (см³) может быть рассчитан по формуле:

$$V_{\text{сгустка}} = \frac{4}{3} \pi \cdot abc \quad , \text{ где } a, b \text{ и } c - \text{ полуоси эллипсоида.}$$

Были исследованы зависимости объема сгустков от параметров процесса электрохимической коагуляции, эти данные представлены в таблицах 1 и 2.

Отметим, что при протекании тока 750 мкА образующиеся сгустки крови были более рыхлыми и обладали сниженной адгезией к поверхности электрода, что приводило в некоторых случаях к преждевременным отрывам сгустка от электрода.

Если представить полученные данные в виде плоской диаграммы зависимости объема сгустка от силы тока и времени воздействия (рис.4), то можно выделить область значений величины тока и времени, соответствующих оптимальным условиям проведения процесса электрокоагуляции. Таким образом, имеется возможность с помощью данной диаграммы рассчитать условия тромбообразования для сосудов различного диаметра, если их необходимо окклюзировать. Так,

Таблица 1. Зависимость объема сгустка (10⁻⁵ см³) от параметров процесса
Table 1. Coagulated blood particle (10⁻⁵ cm³) volumes

T, сек \ I, мкА	15	30	45	60	90	120
100	-	5	10	31	51	68
250	16	27	103	118	161	174
500	32	62	147	197	288	321
750	45	72	251	293	456	(603)

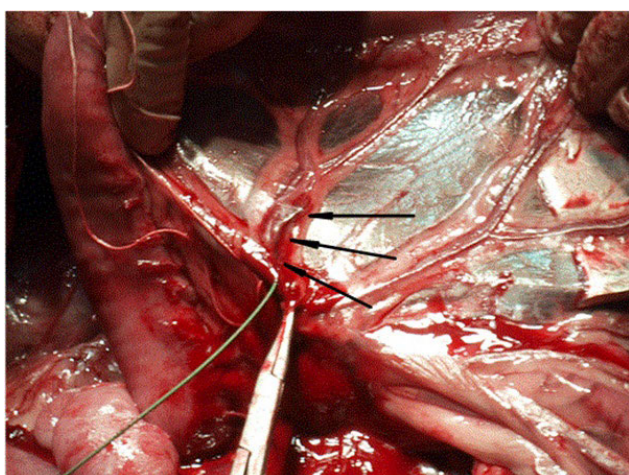


Рис. 5. Участок брыжеечной вены собаки с электрохимически эмболизированным образованием

Fig. 5. Dag blood vessels after electrochemical coagulation

сгустки необходимого размера можно получать в диапазоне величин тока 450–600 мкА при времени электрокоагуляции 70–100 сек с помощью регулирования тока и времени коагуляции.

Для осуществления эндоваскулярной электрохимической коагуляции *in vivo* (собака) родиевое покрытие было нанесено на окончание проводника (рис. 5). В ходе предварительных экспериментов было отмечено, что модифицированный проводник обеспечивает стабильное протекание процесса электрохимической коагуляции при выбранных выше оптимальных условиях. В дальнейших опытах была показана эффективность применения проводника с родиевым покрытием, которая оценивалась по прекращению кровотока в брыжеечной вене и артерии диаметром 2–5 мм после проведения процедуры электрохимической коагуляции. В процессе проведения электрохимической коагуляции был пропущен ток 15 мА в течение 80 сек при движении проводника вдоль сосуда с периодическими остановками на 15 сек и последующим перемещением на 3–5 мм в течение

5 сек. В результате в сосуде был образован тромб длиной около 18 мм (рис. 5)

С нашей точки зрения, разработанный метод имеет перспективы внедрения в клиническую практику, поскольку обеспечивает остановку кровотечений в короткие сроки, что является важным в экстренных ситуациях. Использование коррозионно-стойкого покрытия на основе родия обеспечивает отсутствие неблагоприятных последствий, которые могут наблюдаться при использовании стандартных материалов (титанол, сплавы Co-Cr, сталь 316L).

Выводы

1. Разработан метод электрохимической коагуляции крови при постоянном токе с помощью электродов из нержавеющей стали с родиевым электролитическим покрытием.

2. В эксперименте показана возможность применения проводника с родиевым покрытием активной части для осуществления эндоваскулярной окклюзии сосудов.

3. Предложенная диаграмма зависимости размера эмбола от времени и величины тока позволяет найти оптимальные параметры процесса электрохимической коагуляции в зависимости от диаметра сосуда.

Литература/References

1. Плоткин Д.В., Поварихина О.А. Современные средства лекарственной гемостатической терапии // "ФАРМиндекс-Практик". – 2004. – выпуск 6. – С. 40–46.
Plotkin D.V., Povarikhina O.A. Modern drugs cure hemostatic therapy // FARMindex-Praktik. – 2004. v.6. – P.40–46.
2. Arand A.G., Sawaya R. Intraoperative chemical hemostasis in neurosurgery // Neurosurgery-1986.-Vol.18, №2.- P.223–233.
3. Чуманевич О.А., Бордаков В.Н., Гапанович В.Н., Стельмах В.А., Реуцкий И.П. Эндоскопи-

Таблица 2. Зависимость размера сгустка от силы тока (время воздействия 90 и 120 сек)
Table 2. Effect of current on particles size (T 90 and 120 s)

I, мкА \ T, сек	100	250	500	750
90				
120				

- ческий гемостаз при гастродуоденальных кровотечениях // Медицинские новости. – 2006. – №8. – т.1. С. 7-14.
- Chumanevich O.A., Bordakov V.N., Gapanovich V.N., Stelmax V.A., Reutskii I.P. Endoscopic hemostaz in gastroduodenal bleeding // Medical news. –2006. –№8. v.1. P.7-14.
4. Sawyer P.N., Wesolowski S.A. The use of direct current coagulation in surgery // Irish journal of medical science. – 1962. – Volume 37, Issue 6. – P. 255-257.
5. Ji C., Guglielmi G., Chen H. Endovascular Electrocoagulation: Concept, Technique, and Experimental Results // Am J Neuroradiol 18:1669-1678.
6. Грицаенко Д.П., Лапшин А.С., Нетеса Ю.Д., Орловский П.И. Использование современных электрохирургических аппаратов в практической хирургии. Пособие для врачей. Спб.: СпбГМУ, 2005, 43 с.
- Gritsaenko D.P., Lapshin A.S., Netesa Yu.D., Orlovskii P.I. The Use of modern electrosurgical equipment in practical surgery. Text book for doctors. St-Petersburg, 2005, 43 p.
7. Шаповалова Ю.А. Современные электрохирургические методики гемостаза в лапароскопической хирургии (обзор литературы) // Вестник неотложной и восстановительной медицины, 2011, Т. 12, №3, С. 415-419.
- Sharovalova Yu.A. Modern electrosurgery methods hemostaz in laparoscopic surgery (Literature Survey) // News of emergency and reconstructive medicine. 2011, v.12, №3, P.415-419.
8. Henkes H., Brew S., Miloslavski E., Fischer S., Tavrovski I., Kühne D. The Underlying Mechanisms of Endovascular Exclusion of Intracranial Aneurysms by Coils. How Important is Electrothrombosis? // Interventional Neuroradiology, 2003, 9: 127-140.
9. Sawyer P.N., Pate J.W., Weldon C.S. Relations of Abnormal and Injury Electric Potential Differences to Intravascular Thrombosis // The American journal of physiology 1953; 175(1), P.108-112.
10. Sawyer P.N., Dennis C., Wesolowski S.A. Electrical Hemostasis in Uncontrollable Bleeding States // Ann Surg, 1961, Volume 54, N4, P. 556-562.
11. Sawyer P.N., Wesolowski S.A. The Electric Current of Injured Tissue and Vascular Occlusion // Ann Surg. 1961 January; 153(1): 34-42.
12. Sriniveopa S., Duic L., Ramasamy N., Sawyer P.N., Stoner G.E. Electrochemical Reactions of Blood Coagulation Factors - Their Role in Thrombosis // Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 1973, Vol. 77, Issue 10-11, pages 798-804.
13. Duic L., Srinivasan S., Sawyer P.N. Electrochemical Behavior of Blood Coagulation Factors: Prothrombin and Thrombin // J. Electrochem. Soc., 1973, Volume 120, Issue 3, Pages 348-353.
14. Ramasamy N., Ranganathan M., Duic L., Srinivasan S., Sawyer P.N. Electrochemical Behavior of Blood Coagulation Factors Fibrinogen // J. Electrochem. Soc., 1973, Volume 120, Issue 3, Pages 354-361.
15. Sawyer P.N., Srinivasan S. The role of electrochemical surface properties in thrombosis at vascular interfaces: cumulative experience of studies in animals and man // Bull. N. Y. Acad. Med., 1972, Vol. 48, No. 2, P. 235-265.
16. Piton J., Billerey J., Guibert F., Caillé J.M. Embolisation par courant électrique continu: ECEC. Applications thérapeutiques. J Radiol, 1979, 80: 799-808.
17. Salazar A.E. Experimental myocardial infarction. Induction of coronary thrombosis in the intact closed chest dog // Circ Res 1961, 9: 1351-1356.
18. Miller M.D., Johnsrude I.S., Limberakis A.J., Jackson D.C., Pizzo S., Thompson W.M. Clinical use of transcatheter electrocoagulation // Radiology, 1978, 129: 211-214.
19. Ogawa Y., Inoue K. Electrothrombosis as a treatment of cirroid angioma in the face and scalp and varicosis of the leg // Plast Reconstr Surg, 1982, 70: 310-318.
20. Mullan S., Raimondi A.J., Dobben G., Vailati G., Hekmatpanah J. Electrically induced thrombosis in intracranial aneurysms // J Neurosurg, 1965, 22: 539-547.
21. Mullan S., Reyes C., Dawley J., Dobben G. Stereotactic copper electric thrombosis of intracranial aneurysms // Progress in Neurological Surgery, 1969, Vol. 3. P. 193-211.
22. Mori K. Experimental studies on electrically induced arterial thrombosis in dogs, with special reference to the treatment of intracranial aneurysms and arteriovenous malformations // Arch Jap Chir, 1967, 36: 35-61.
23. Peterson W., Valbert J., Whittingham D. Electrically induced thrombosis of the cavernous sinus in the treatment of carotid cavernous fistula. Excerpta Medica International Congress Series, 1969, 193: 105.
24. Ishikawa M., Handa H., Taki W., Yoneda S. Management of spontaneous carotid-cavernous fistulae // Surg Neurol., 1982, 18(2):131-139.
25. Gold R.E., Blair D.C., Finlay J.B., Johnston D.W.B. Transarterial electrocoagulation therapy

of a pseudoaneurysm in the head of the pancreas // Am J Roentgenol Radium TherNucl Med., 1975, 125(2):422-426.

26. Yoneda S., Matsuda M., Shimizu Y., Goto H., Handa H. Electrothrombosis of arteriovenous malformation // Neurol Med Chir (Tokyo), 1977, 17: 19-28.

27. Henkes H., Brew S., Felber S., Miloslavski E., Mogilevski G., Tavrovski I., Kühne D. In vitro and in vivo Studies of the Extent of Electrothrombotic Deposition of Blood Elements on the Surface of Electrolytically Detachable Coils // Interventional Neuroradiology, 2004, 10: 189-201.

28. Mary S.J., Rajendran S. Corrosion Behaviour of SS316L in Artificial Blood Plasma in Presence of Amoxicillin // Port. Electrochim.Acta, 2013, vol.31 N 1, P. 33-40.

29. Goldin Mark M., Volkov A.G., Goldfarb Yu.S., Goldin Mikhail M. Electrochemical aspects of hemosorption // Journal of The Electrochemical Society, 2006, Vol.153, N8, P. J91-J99.

30. Pourbaix M. Electrochemical corrosion of metallic biomaterials // Biomaterials, 1984, Vol. 5, P. 122-134.

31. Елистратова К.Н., Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Харламов В.И. Коррозионностойкие гальванические покрытия на титане // Гальванотехника и обработка поверхности, 2008, т. XVI, №3, С. 24-29.

Elistratova K.N., Smirnov K.N., Grigoryan N.S., Kharlamov V.I. Corrosion resistant coatings on titanium. J. Electroplating and Surface Treatment, 2008, v.XVI, №3, P.24-29.

Сведения об авторах

Евсеев Анатолий Константинович – ст.н.с, к.х.н., НИИ скорой помощи им. Н.В.Склифосовского; Москва, 129090,

пл..Б.Сухаревская, 3. E-mail: anatolevseev@gmail.com

Михайлов Игорь Петрович – доктор медицинских наук, профессор, тел. +7-495-625-36-26.

Попова Тамара Сергеевна – доктор биологических наук, профессор, тел.+7-495-624-37-46.

Гольдин Марк Михайлович – д.х.н., профессор, вед.н.сотрудник, тел.моб.: 8-916-336-96-54; e-mail: markmgold@gmail.com

Смирнов Кирилл Николаевич – доцент, кафедра ТЭП, ФГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9. Тел. 8-499-978-59-90; E-mail: gtech@muctr.ru

Кругликов Сергей Сергеевич – д.х.н., профессор, тел.моб.:8-916-616-96-99.

Information about authors

Evseev A.K. – Cand.Sci., Senior Res. worker, Sklifosovski Institute Emergency Medicine; 129090, Moscow, B.Sukharevskaya Sq., 3; E-mail: anatolevseev@gmail.com

Mikhailov I.P. – Dr.Med.Sci, professor, tel.: +7-495-625-36-26.

Popova T.S. – Dr.Biol Sci, professor; tel.: +7-495-624-37-46.

Goldin M.M. – Dr., professor, Leading Res. Worker; tel.: +7-916-336-96-54; e-mail: markmgold@gmail.com

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

Sergey S. Kruglikov – Dr.Sci., professor, e-mail: skruglikov@mail.ru; +7-916-616-96-99.

УДК 541.135

Опыт промышленной эксплуатации нерастворимых анодов в процессе очистки воды в ванне улавливания от цианид-ионов электрохимическим методом

Тураев Д.Ю.

Ключевые слова: цианид-анионы, ванна улавливания, цианидный электролит цинкования, нерастворимый анод из диоксида свинца, очистка электролизом.

Приведены результаты промышленной эксплуатации нерастворимого анода из диоксида свинца на титановой основе для обезвреживания производственной ванны улавливания, после операции цинкования из цианидного электролита. Показана более высокая электрохимическая стойкость анода на основе диоксида свинца на титане по сравнению с известными электрохимически стойкими нерастворимыми анодными материалами, такими как платинированный титан и платинированный ниобий.

Industrial Experience of the Operation of Insoluble Anodes in the Course of Water Purification from Cyanide Ions by the Electrochemical Method

Turaev D.Yu.

Keywords: cyanide -anions, a catching bath, cyanide electrolyte of zinc plating, the insoluble anode from lead dioxide, purification by electrolysis

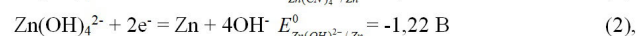
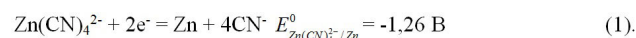
Large amounts of cyanide ions are brought into a reclaim tank from zinc or cadmium plating tank using a cyanide bath. Cyanide ions are oxidized at the anode in the course of electrolysis. Graphite anodes are oxidized quickly forming also a non-settling slurry. Platinized titanium or niobium are stable as anodes in various solutions, however, in solutions containing 0,3-8,0 g/l of NaCN platinum coating is disappearing from the surface of the anode (is dissolving) within 6 to 8 months, resulting in a current drop and the oxidation rate of cyanide ions (Figs. 1,2). Stainless steel as a cheap substitute of platinized anodes, is unsuitable since it is also dissolving creating metal impurities containing water in the reclaim tank. Cyanide oxidation rate on stainless steel is also low. A stable anode material based on titanium and lead dioxide was developed which demonstrated high electrochemical stability. It has high anodic stability in the course of 8 months of industrial tests. The anode may work at current density of 25 A/dm² and allows to reduce the CN⁻ ions concentration in the reclaim tank down to 1 g/l and Zn down to 0,36 g/l (Fig.4) thus reducing the input to waste water: CN⁻ by 100-150 times and Zn (II) - by 50-100 times.

Введение

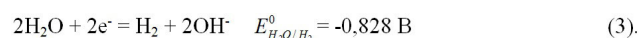
Цинкование сложнопрофилированных деталей часто проводят из цианидного электролита, содержащего около 150 г/л высокотоксичного цианистого натрия, который попадает в промывную воду при последующей промывке деталей. Для уменьшения скорости поступления цианид-анионов в проточную ванну, готовые изделия предварительно промываются в ванне улавливания, из которой цианид-анионы должны извлекаться. Различные методы обезвреживания цианид-содержащих растворов представлены в [1]. Хлорная известь и гипохлорит натрия эффективно окисляют цианид-анионы, однако, обезвреженную воду нельзя использовать повторно для промывки деталей из-за высокого содержания коррозионно-активных хлорид-ионов и остаточных количеств окислителя. Использование раствора пероксида водорода приводит к образованию труднофильтруемого осадка, содержащего гидроксиды тяжелых металлов. Ионообменный метод удаления цианид-ионов из промывной воды требует обезвреживания большого объема элюатов, образующихся при регенерации ионообменных смол. Цианид-анионы можно окислить электролизом; для этих целей чаще всего используют аноды из графита при анодной плотности тока до 2 А/дм², а для ускорения процесса добавляют хлорид-анионы [1]. Обработанную таким способом промывную воду нельзя использовать повторно из-за присутствия хлорид-анионов и тонкодисперсного труднооседаемого графитового шлама – продукта разрушения графитовых анодов.

Была проверена возможность использования электрохимически стойких нерастворимых анодов: платинированного титана или ниобия, а также титана с рабочим слоем из диоксида свинца, как замена графита.

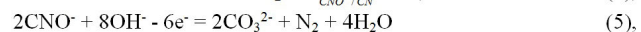
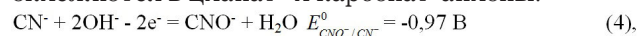
При электролизе промывной воды в ванне улавливания после цинкования в цианидном электролите, на катоде протекает реакция восстановления цинка из его цианидных и цинкатных комплексов:



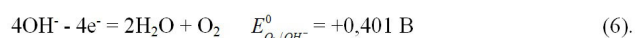
а также разложение молекул воды с выделением водорода и гидроксид-анионов:



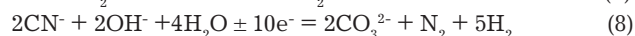
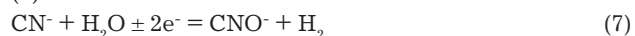
На нерастворимом аноде цианид-анионы окисляются в цианат- и карбонат-анионы:



а гидроксид-анионы окисляются до газообразного кислорода и воды:



Суммарная реакция окисления цианид-анионов до цианат-анионов (7) и карбонат-анионов (8):



показывает, что при электролизе щелочного раствора цианистого натрия с нерастворимым анодом, концентрация свободной щелочи будет уменьшаться только в случае протекания реакции (8), хотя для протекания реакций (4) и (5) необходимы гидроксид-анионы. Согласно уравнению (8), при мольном отношении NaOH к NaCN больше или равном 1 ванна улавливания не нуждается в периодической корректировке по гидроксиду натрия.

Известно, что платинированные аноды обладают высокой электрохимической стойкостью, в то же время из литературы известен факт коррозионного действия расплавов цианидов щелочных металлов на металлическую платину [2]. В связи с этим практический интерес представляет проверка возможности эксплуатации платинированных анодов в значительно более мягких условиях – в водных растворах, содержащих малую концентрацию цианид-анионов, а также возможность их замены на аноды из диоксида свинца на титановой основе с целью удешевления процесса.

Методика экспериментов

В качестве рабочих растворов использовали два раствора, объемом по 200 л, находящиеся в производственных ваннах улавливания после цинкования и кадмирования в цианидном электролите, соответственно. Электролиз промывной воды вели без использования ионообменных мембран. Применяли источник постоянного тока с регулируемым выходным напряжением. В качестве нерастворимого анода использовали платинированный ниобий (толщина платинового покрытия $h_{\text{Pt}} = 3$ мкм, номинальная рабочая плотность тока 4-6 А/дм²) и диоксид свинца на титане ($S_{\text{раб}} = 1$ дм²). В качестве катода использовали сталь ($S_{\text{раб}} = 4$ дм²). В процессе электролиза периодически измеряли напряжение и силу тока, пропускаемого через установку, а также определяли концентрацию свободной щелочи в растворе ацидометрическим методом, цианид-анионов – аргентометрическим методом, концентрацию цинка комплексонометрическим титрованием [3, 4].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

1) Исследование возможности использования платинированного ниобия для окисления цианид-анионов в ванне улавливания после цианидного кадмирования.

Нерастворимый анод из платинированного ниобия, с рабочей площадью 2 дм², был помещен в ванну улавливания после цианидного кадмирования, содержащей 0,3-1,0 г/л NaCN. В процессе электролиза анодную плотность тока поддерживали в пределах 4-6 А/дм², регулируя напряжение на электролизере. В процессе электролиза площадь платинового покрытия уменьшается. Снижение силы тока, пропорциональное уменьшению рабочей поверхности, не приводит к прекращению роста напряжения на установке, рис.1, что связано как с разрушением нерастворимого анода, так и с уменьшением электропроводности раствора в ванне улавливания. Первое локальное разрушение платинового покрытия наблюдалось на углах анода на второй день эксплуатации. Через 3 месяца от начала эксплуатации платинированный ниобий потерял 20% своей рабочей площади.

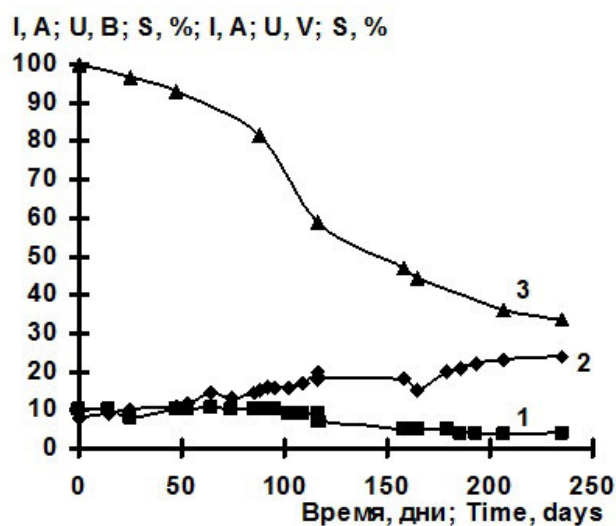


Рис.1. Эксплуатация нерастворимого анода из платинированного ниобия в промывной воде ванны улавливания для ванны цианидного кадмирования во времени. 1. - сила тока, А, 2. - напряжение на установке, В, 3. - отношение оставшейся рабочей площади поверхности нерастворимого анода из платинированного ниобия к исходной, в %

Fig. 1. Operation of the insoluble anode from the platinized niobium in rinsing tank. 1. - the direct current, I, 2. - tank voltage, V, 3. - the relation of the remained surface area of the insoluble anode from the platinized niobium to initial one, %

Дальнейшая эксплуатация анода показала, что разрушение платинированного ниобия ускоряется, и еще через месяц потеря рабочей поверхности составляет 41%. Свыше половины (55%) рабочей поверхности платинированный ниобий теряет через 5,5 месяцев. Внешний вид нерастворимого анода из платинированного ниобия через 8 месяцев эксплуатации приведен на рис. 2.



Рис.2. Внешний вид нерастворимого анода из платинированного ниобия после 8 месяцев эксплуатации в ванне улавливания после ванны цианидного кадмирования. Нерастворимый анод потерял 66,5% рабочей площади поверхности из платины

Fig. 2. Appearance of the insoluble anode from the platinized niobium after 8 months of operation in a reclaim tank. The insoluble anode has lost 66,5 % of working area of surface of platinum

Нерастворимый анод из платинированного титана за полгода эксплуатации полностью выходит из строя при $i_{ан.} = 4-5$ А/дм² в ванне улавливания после цинкования в цианидном электролите, содержащей 3-5 г/л NaCN, рис. 3, что связано с повышенной концентрацией цианида натрия в промывной воде и использования в качестве подложки титана вместо ниобия.

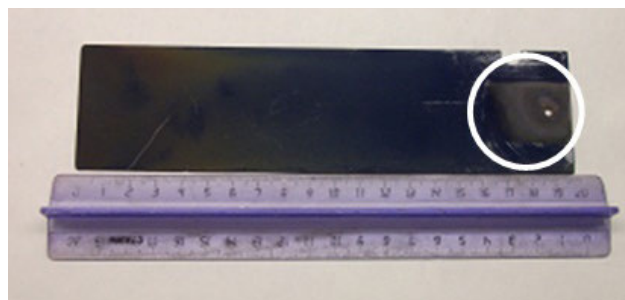


Рис.3. Потеря платинового покрытия на всей рабочей поверхности нерастворимого анода из платинированного титана через полгода работы в ванне улавливания после цианидного цинкования, содержащей 3-5 г/л NaCN

Fig. 3. Loss of a platinum coating on all effective surface of the insoluble anode from the platinized titan in half a year of work in the reclaim tank, containing 3-5 g/l NaCN

Потеря платинового покрытия на титане сопровождается резким увеличением напряжения на установке с 10 В до 26 В при одновременном снижении силы тока с номинального значения равного 10 А до величины менее 2А, что приводит к соответствующему снижению скорости окисления цианид-анионов.

Относительно быстрый выход из строя дорогостоящих нерастворимых анодов из платинированного титана или ниобия привел к необходимости поиска более электрохимически стойких анодных материалов, способных работать в цианид-содержащих растворах.

2) Исследование возможности использования нерастворимого анодного материала на основе диоксида свинца и титана для окисления цианид-анионов в ванне улавливания для цианидного цинкования.

В процессе обезвреживания промывной воды в ванне улавливания после цианидного цинкования нерастворимый анод из платинированного титана полностью вышел из строя (рис. 3) за полгода и был заменен на изготовленный согласно патенту [5] нерастворимый анод из диоксида свинца на титановой основе. Результаты его промышленной эксплуатации приведены на рис. 4.

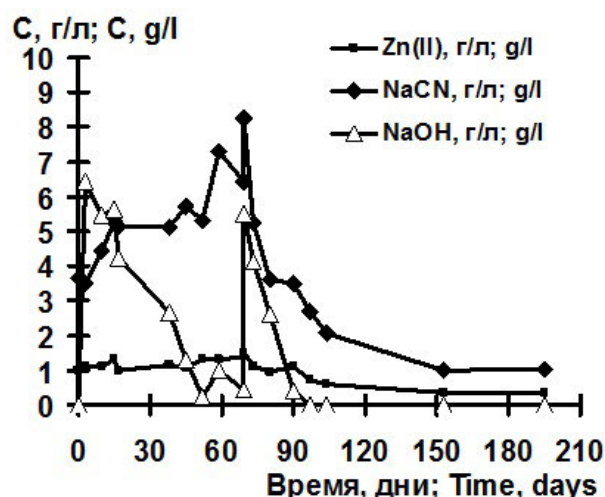


Рис. 4. Удаление соединений цинка и цианид-анионов из ванны улавливания (С NaCN=1-8 г/л, С Zn(II)=0,36-1,5 г/л, С NaOH=0-6,44 г/л, С Na₂CO₃=13,6-42,6 г/л) после цианистого цинкования с помощью нерастворимого анода PbO₂/Ti при силе тока до 20А (i_{ан.}=15-20 А/дм²) (t<70 дней) и 25 А (t>70 дней) (i_{ан.}=25 А/дм²).

Fig. 4. Removal of zinc compounds and cyanide-anions from reclaim tank (С NaCN=1-8 g/l, С Zn (II)=0,36-1,5 g/l, С NaOH=0-6,44 g/l, С Na₂CO₃=13,6-42,6 g/l) for using insoluble anode PbO₂/Ti at direct current up to 20А (i_{ан.}=20 А/дм²) (t<70 days) and 25А (t>70 days) (i_{ан.}=25 А/дм²).

В процессе работы при плотности тока, пропускаемого через нерастворимый анод, 15-20 А/дм², было обнаружено, что концентрация цианид-анионов не снижается, что указывает на недостаточное значение величины как силы, так и плотности тока, пропускаемого через нерастворимый анод. Увеличив плотность тока до 25 А/дм² и повысив концентрацию свободной щелочи, удастся снизить концентрацию цианид-анионов в ванне улавливания до 1 г/л.

3) Исследование возможности использования нержавеющей стали в качестве нерастворимого анодного материала для окисления цианид-анионов в ванне улавливания после цианидного цинкования.

Возможность использования хромоникелевой нержавеющей стали, содержащей по данным рентгено-флуоресцентного анализа, полученным на приборе марки Delta Series DP-2000, в масс. %: Fe 69,7%, Cr 17,8%, Ni 10,4%, Ti 0,51% в качестве нерастворимого анода для обезвреживания цианид-анионов в образце промывной воды ванны улавливания после ванны цианидного цинкования, изучалась с целью определения электрохимической стойкости этого наиболее доступного материала. В качестве катода использовали сталь. Электролиз вели без применения мембран при i_а 3 А/дм², используя объем промывной воды равный 50 мл. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1. Исследование возможности применения нержавеющей стали в качестве нерастворимого анода для окисления цианид-анионов в промывной воде ванны улавливания после ванны цианидного цинкования при i_а=3 А/дм².

Table 1. Research of possibility of application of stainless steel as the insoluble anode for the oxidation of cyanide anions in the reclaim tank at i_а=3 А/дм².

Q, Ач/л	С, CN ⁻ , М	ВТ CN ⁻ , % (n=2e ⁻)
0	0,108	
21	0,076	8,1
44,2	0,045	7,2
69,6	0,025	4,2
95,4	0,008	3,7

При использовании нержавеющей стали в качестве нерастворимого анода для окисления цианид-анионов отмечается низкий выход по току окисления цианид-анионов, достигающий 8%. В тоже время выход по току окисления цианид-анионов в аналогичных условиях на нерастворимом аноде из диоксида свинца достигает 45% [6]. В промывной воде ванны улавливания для цианидного цинкования растворение анода из нержавеющей стали происходит со скоростью 0,001-0,002 г/(дм²×Ач). При выходе по току процесса окисления цианид-анионов равном 8,1% и скорости растворения нержавеющей стали равной 0,0015 г/(дм²×Ач) окисление 1 г цианид-анионов (n=2e⁻) приведет к расходу 0,038 г нержавеющей стали с 1 дм² поверхности. При электролизе без мембран промывной воды в ванне улавливания после цинкования (кадмирования) из цианидного электролита, нерастворимый анод из нержавеющей стали будет постепенно разрушаться с образованием растворимых продуктов - комплексных соединения железа, хрома и никеля, которые при соосаждении на катоде приведут к загрязнению выделяющегося на катоде цинка (или кадмия), что приведет

к невозможности их повторного использования в рабочей ванне цинкования (кадмирования). Таким образом, нержавеющую сталь в качестве нерастворимого анода для окисления цианид-ионов использовать не рекомендуется.

Выводы

1. Электрохимический метод очистки промывной воды в производственной ванне улавливания с помощью нерастворимого анода PbO_2/Ti позволяет уменьшить концентрацию CN^- до 1,0 г/л, а $Zn(II)$ до 0,36 г/л, что приводит к снижению поступления CN^- в сточные воды в 100-150 раз, а $Zn(II)$ в 50-100 раз.

2. Нерастворимые аноды из Pt/Ti и Pt/Nb электрохимически нестойки и разрушаются при очистке промывной воды от CN^- электрохимическим методом через 6-8 месяцев.

3. Использовать нержавеющую сталь в качестве нерастворимого анодного материала для окисления цианид-анионов не рекомендуется.

Литература

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. / Под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. - М.: Производственно-издательское предприятие "Глобус", 1998. - 302 с. Vinogradov S.S. Environmentally Safe Plating. M. Globus, 1998. -320 p.
2. Руководство по неорганическому синтезу. Под ред. Брауэра Г. Т. 5, М. 1985, с. 1805-1807, 1822-1823. Manual for Inorganic Synthesis. Add.by Brauera G. v.5, M. 1985, P.1805-1807, 1822-1823.

3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. - 4-е издание, М. Химия, 1971, 456 с.

Lurye Yu.Yu. Reference Book on Analytical Chemistry. M, Khimia, 1971, 456 p.

4. Аналитическая химия. Химические методы анализа. Под ред. Петрухина О. М. М. Химия, 1993, 400 с.

Analytical Chemistry. Chemical Analytical Methods. Add.by Petrukhin O.M., M., Khimia, 1993. 400 p.

5. Тураев Д.Ю. Способ изготовления электрода из диоксида свинца. Патент RU 2318080 C1 Россия. Заявлено 12.05.06. Оpubл. 27.02.08 Бюл. №6. Тураев D.Yu. Preparation of Lead Dioxide Electrode. Pat. RU 2318080 C1, Russia.

6. Д.Ю. Тураев. Излечение катионов никеля и цинка из растворов, содержащих гипофосфит- или цианид-анионы. Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России, 2009, №3, стр. 66-70.

Turaev D.Yu. Recovery of Ni and Zn Ions from Solutions Containing Hypophosphite or Cyanide Anions. Defence Complex for Technical Progress in Russia. 2009, №3, P.66-70.

Сведения об авторах

Тураев Дмитрий Юрьевич - н.с., к.т.н. докторант, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь, 9; тел.моб.: 8-905-519-74-77.

Information about authors

Turaev Dmitriy Yurevich - scientist, Mendeleev University of Chemical Thecnology of Russia; 125047, Moscow, Miuskaya sq. 9, E-mail: membr_electr@mail.ru, mob.tel.: 8-905-519-74-77.

Профессору С.С. Кругликову 85 лет



7 февраля 2014 года исполнилось 85 лет нашему дорогому профессору – Кругликову Сергею Сергеевичу. Он в 1953 г. окончил с отличием МХТИ имени Д.И. Менделеева и до сих пор не покидал стены нашей родной кафедры.

Сергей Сергеевич - широко образованный человек высокой культуры и интеллигентности, отличается доброжелательностью и доступностью. К нему всегда можно обратиться как к другу, как к специалисту, за консультацией по любым житейским вопросам.

Мы его трогательно любим, ценим, уважаем, гордимся, ставим в пример подрастающему поколению электрохимиков.

С днем рождения Вас, наш дорогой коллега! Здоровья Вам, бодрости духа и творческих сил.

**Коллектив кафедры ТЭП
РХТУ им. Д.И. Менделеева**

С.С. Кругликов, после окончания МХТИ им. Д.И. Менделеева в 1953 году и защиты диссертации в 1956 г. работает на кафедре ТЭП, в настоящее время в должности профессора. С 1960 г. и до настоящего времени С.С. Кругликов читает курс теоретической электрохимии. В 1961-63 гг. был

командирован в Бирманский технологический институт, где читал лекции и вёл лабораторные занятия по курсам теоретической и прикладной электрохимии, подготовил и издал на английском языке конспект лекций и лабораторный практикум.

Еще с 3-го курса он начал свою научную деятельность с разработки электрохимического способа получения диэтил-п-фенилендиаминсульфата (проявляющего вещества для обработки цветных кино-фотоматериалов), которую защитил как дипломную. Как аспирант продолжил заниматься электросинтезом органических соединений (получением никотиновой кислоты – витамина РР и изоникотиновой кислоты – промежуточного продукта в производстве противотуберкулезных препаратов). Эти работы послужили основой для последующего многолетнего цикла исследований явлений микрораспределения тока и металла на поверхности катода. Результаты этих исследований явились весомым и общепризнанным вкладом в адсорбционно-диффузионную теорию микрораспределения и послужили научной основой создания выравнивающих и блескообразующих добавок, позволяющих получать на шероховатой поверхности блестящие выровненные металлические покрытия. В 80-ых годах во всём мире все больше внимания стали уделять вопросам охраны окружающей среды, в частности, решению экологических проблем гальванического производства. Так, в работах С.С. Кругликова появилось новое направление - создание научных основ электрохимических методов регенерации гальванических растворов и извлечения ценных и токсичных компонентов из промывных и сточных вод. Результатом этих исследований явилось создание ряда эффективных электрохимических процессов и оборудования, которое было успешно внедрено на многих гальванических производствах. Разработки С.С. Кругликова используют более 150 предприятий в России, США, Германии и др. странах.

Сергей Сергеевич является членом Американского Общества гальванотехников и регулярно участвует на международных конференциях.

85th Anniversary of Prof. Sergei S. Kruglikov

Sergei S. Kruglikov graduated from the Mendeleev Institute of Chemical Technology in 1953 and after 3 years of post-graduate study at the Dept. of Electrochemical Engineering joined this Dept. as an assistant professor (since 1961 – associated professor, since 1971 until now – professor). In 1961-1963 he taught electrochemistry in Rangoon University (Burma). He started his scientific career being still a 3rd year student trying to develop an electrochemical synthesis of p-aminodiethylaniline – a chemical used in the processing of coloured photo-materials. Later (1953-1956) he made his Ph.D. research work on the electrosynthesis of nicotinic and isonicotinic acids.

This research provided a good basis for his further studies of the mechanism of leveling and other phenomena taking part in the microdistribution of metals and alloys on the cathode surface.

In the course of the last three decades he has been paying much attention to the solution of environmental problems in plating industry, and more particularly to the development and the implementation of electrochemical processes for the regeneration of process solutions and recovery of their components from rinse water. New technologies and equipment developed by him which are always quite simple and inexpensive have been successfully implemented in over 150 plating shops in Russia and other countries.

Prof. S.S. Kruglikov has published over 250 papers, has 50 patents and has presented tens of papers at international conferences. He is a member of AESF (NASF) and regular speaker at SUR/FIN meetings.



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, нержави́сталь, 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





ГРАНИТ-М

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ АВТООПЕРАТОРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ

ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ К НИМ

КОЛОКОЛЬНЫЕ И БАРАБАНЫЕ УСТАНОВКИ

ЗАПОРНАЯ АРМАТУРА И НАСОСЫ ДЛЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

ЁМКОСТНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ЛЮБЫХ ТИПОРАЗМЕРОВ

СИСТЕМЫ ВЕНТИЛЯЦИИ ПО ТЗ ЗАКАЗЧИКА

ПОЛИМЕРНЫЕ ЛИСТЫ И ТРУБЫ

Наш адрес:

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

Тамбовское представительство:

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



РХТУ им. Д.И. Менделеева

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ УЧАСТОК (ЦЕХ) БЕЗ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Для доведения содержания тяжелых металлов, хроматов и цианидов в сточных водах до ПДК необходимо решить две задачи:

- 1) Свести к минимуму суммарное количество каждого из этих компонентов в стоках.
- 2) Обеспечить необходимую степень разбавления при взаимном смешении разнородных сточных вод участка (цеха) и последующего соединения их с хозяйственными стоками.

Чем эффективнее удастся снизить занос этих ионов в ванны проточной промывки, тем успешнее решается первая задача. Вторую задачу решают применением локальных систем очистки индивидуальной для каждой точки, т.е. после каждой операции обработки деталей в растворах, содержащих ионы загрязнители.

Установка погружных электрохимических модулей (ПЭМ) в ванны улавливания после всех операций нанесения гальванических и химических покрытий, пассивирования и снятия покрытий обеспечит выполнение обеих задач:

- примерно 10-кратное снижение выноса в каждой точке технологической цепочки;
- дополнительное многократное разбавление за счет объединения разнородных стоков.

Если по какому-то конкретному виду ионов значение ПДК в конечном стоке, тем не менее, превышено, то надо всего лишь установить дополнительную ванну улавливания и ПЭМ на конкретную операцию.

В условиях массового или крупносерийного производства необходимость очистных сооружений не устраняется, однако при наличии ПЭМ в ваннах улавливания многократно снижается нагрузка на очистные сооружения, (то есть их масштаб). Пропорционально уменьшается водопотребление, объем образующихся сточных вод и расход химикатов на их обезвреживание.

За дополнительной информацией и вопросам поставки обращаться к профессору Кругликову С.С. по адресу 125047, Москва, Миусская площадь, 9, РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Тел. (8 499) 978-56-51, моб. 8-916-616-96-99, факс (8 495) 600-29-64.

Email: gtech@muctr.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](http://www.ecomet.ru), [E-Mail: info@ecomet.ru](mailto:info@ecomet.ru)

КОРИАН – 3

АНАЛИЗАТОР ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

АНАЛИЗАТОР «КОРИАН-3» ПРЕДНАЗНАЧЕН ДЛЯ:

- измерения концентрации органических добавок (в том числе и многокомпонентных) в электролитах для нанесения гальванических покрытий;
- измерения концентрации сульфатов в электролитах хромирования (время 5 – 10 мин., ошибка –5%).

Анализатор работает на принципе циклической вольтамперометрии. «КОРИАН-3» обладает высокой чувствительностью (0.1 мкг/л) и позволяет за 5 –10 мин с ошибкой, не превышающей 5%, определять в различных типах электролитов концентрации разнообразных по природе органических добавок. Результаты анализа выдаются в цифровом виде и графически.

В КОМПЛЕКТ АНАЛИЗАТОРА ВХОДЯТ:

- электронный блок, работающий с компьютером;
- вращающийся электрод;
- измерительная ячейка;
- индикаторных электродов.

НАЗНАЧЕНИЕ ПРИБОРА «КОРИАН-3»:

- поддержание оптимальной концентрации и выбор дозирования органических добавок в производственных электролитах;
- входной контроль различных партий органических добавок, поступающих в гальванический цех;
- контроль уровня загрязнения электролита примесями органического происхождения;
- определение стабильности и эффективности действия добавок;
- подбор оптимального соотношения концентраций добавок в многокомпонентных системах.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА ПОЗВОЛИТ:

1. повысить экономичность процесса за счет снижения расхода дорогостоящих добавок;
2. получать покрытия постоянного качества и свойств;
3. уменьшить брак изделий.

Измерение концентрации конкретных органических добавок осуществляется по специальным программам, разработанным в ИФХ РАН. Программы прилагаются к анализатору и в случае изменения природы электролита или типа органической добавки могут быть откорректированы.

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

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

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

Научно-производственное предприятие "СЭМ.М"

НПП "СЭМ.М" – предприятие, специализирующееся в области гальванотехники, образовано в 1994 г. выпускниками и сотрудниками старейшей в России кафедры Технологии электрохимических производств РХТУ им. Д.И.Менделеева

Мы предлагаем блескообразующие добавки и специальные композиции собственных разработок для гальванических процессов:

- предварительное химическое обезжиривание
- электрохимическое обезжиривание
- травление сталей
- цинкование щелочное
- цинкование слабокислое
- пассивация цинковых покрытий - радужная, бесцветная, с голубым оттенком
- пассивация цинковых покрытий на основе соединений хрома (III)
- никелирование блестящее и матовое
- никелирование из сульфатных электролитов
- хромирование
- оловянирование и нанесение сплавов олова
- меднение из кислых и щелочно-тарtratных электролитов
- меднение печатных плат
- патинирование меди и ее сплавов
- травление и химическое оксидирование алюминия
- холодное чернение сталей
- фосфатирование



ЦКН

зарегистрированный товарный знак
ООО Научно-производственного предприятия "СЭМ.М"
(Регистрационное свидетельство № 178933)

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

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

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

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



ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ И ПОДВЕСКИ

ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ РЕШЕНИЯ «ПОД КЛЮЧ»



buffoli Impianti s.r.l.

Via Provinciale, 23/c
25050 Rodengo Saiano
(Brescia) Italy
Tel. ++39 030 6811062
Fax ++39 030 6811061
e-mail: info@buffoligroup.com

buffoli
GROUP

www.buffoligroup.com
www.buffoligroup.ru

Buffoli Impianti s.r.l.

Mosca - Москва

117036 Москва, Россия
ул. Профсоюзная, д.3, офис 314
Тел./Факс: +7 (495) 781 34 53
e-mail: info-rus@buffoligroup.com
<http://www.buffoligroup.ru>



ITALPLANT S.r.l.
УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ ВОДЫ

**ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ
ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА**

**ВАКУУМНО-ВЫПАРНЫЕ УСТАНОВКИ
ПРОЕКТИРОВАНИЕ, ИЗГОТОВЛЕНИЕ,
ТЕХНИЧЕСКАЯ ПОДДЕРЖКА**

Более 20 лет мы разрабатываем, производим и устанавливаем технологические системы очистки промышленных вод, специализируясь на стоках, поступающих с гальванического, лакокрасочного и других участков обработки поверхности изделий.

С момента основания компании мы проводим исследования, направленные на создание методов и технологий очистки, позволяющих выпускать эффективное, надежное и удобное в эксплуатации оборудование.

Сегодня мы готовы предложить заказчику комплексные решения, позволяющие устранить любые проблемы, связанные с очисткой воды.

ITALPLANT S.r.l. · Via Dell'agricoltura, 10 - 25032 CHIARI (BS) ITALY
Tel. +39 030.710 18 30 · Fax +39 030.710 18 43 · www.italplant.it · commerciale@italplant.it
Офис в России: 117036 Москва, ул. Профсоюзная, д.3, офис 314 · Тел./Факс: +7 (495) 781 34 53



ОАО «ТЕМП»

Украина, 29015, г.Хмельницкий, пр -т Мира 99-101
+38-0382-6304-85, 63-08-51
temp-marketing@ukr.net



ООО ПКФ «КЭМЗ СВАРКА»

Представительство в России
111141, г. Москва, ул. Плеханова, 7, оф. 18
Тел.: (495) 721-18-81/67/97
E-mail: temp-moscow@yandex.ru

1–3 ОКТЯБРЯ 2014

Место проведения:

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
ВК «ЛЕНЭКСПО»**

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЙ РАЗДЕЛ

**ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА
ПОВЕРХНОСТИ**

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ
КОНФЕРЕНЦИЯ

**ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА
ПОВЕРХНОСТИ.
ПОСЛЕДНИЕ ДОСТИЖЕНИЯ
В ТЕХНОЛОГИЯХ, ЭКОЛОГИИ
И ОБОРУДОВАНИИ**

В рамках:



**XVIII МЕЖДУНАРОДНОГО ФОРУМА
«РОССИЙСКИЙ ПРОМЫШЛЕННИК»**



0+

Запросите условия
участия на сайте:
www.expo coating.ru

Организаторы:



primexpo



ITE GROUP PLC

Тел.: +7 (812) 380 6002/00,
факс +7 (812) 380 6001,
e-mail: coating@primexpo.ru

При участии:



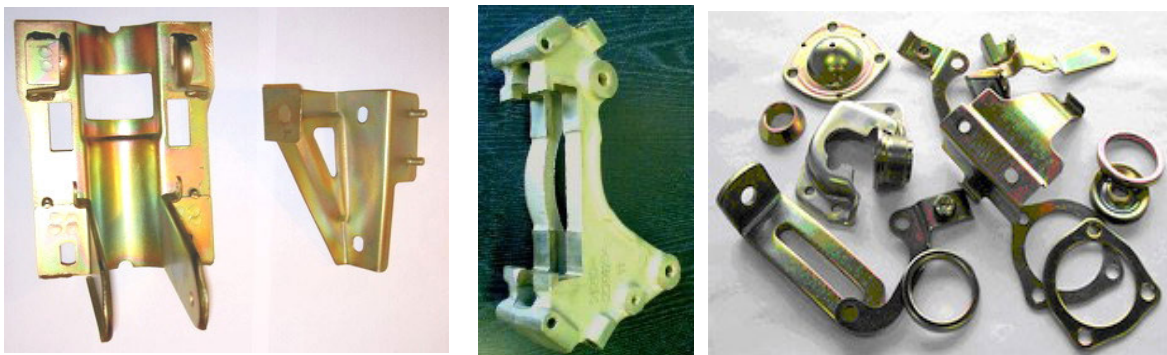
РХТУ им. Д.И. Менделеева
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Московское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Российское общество гальванотехников

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

Календарь выставок, конференций и семинаров 2014 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. Научно-практическая конференция «**Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании**», 1-3 октября 2014 года, Санкт-Петербург, ВК "ЛЕНЭКСПО".

По вопросам участия в Выставке обращаться в ООО «Примэкспо», т. (812) 380-60-17; (812) 380-60-01; E-mail: coating@primexpo.ru; www.exposcoating.ru

По вопросам выступления на конференции и публикации тезисов докладов обращаться по адресу: 125047, Москва, Миусская пл., д.9, РХТУ им.Д.И.Менделеева. Тел. (499)978-5990; факс: (495)6092964; E-mail: gtech@muctr.ru.

2. **12-я** Международная выставка и конференция «**Покрытия и обработка поверхности**», 17-19 февраля 2015 г., Москва, КРОКУС ЭКСПО.

По вопросам участия в Выставке обращаться в ООО «Примэкспо», т. (812) 380-60-17; (812) 380-60-01; E-mail: coating@primexpo.ru; www.exposcoating.ru

По вопросам выступления на конференции и публикации тезисов докладов обращаться по адресу: 125047, Москва, Миусская пл., д.9, РХТУ им.Д.И.Менделеева. Тел. (499)978-5990; факс: (495)6092964; E-mail: gtech@muctr.ru.

Председатель Оргкомитета Конференции Кудрявцев В.Н.

По вопросам посещения конференции, проживания и оплаты Оргвзноса и тезисов:

МОО МХО им. Д.И. Менделеева - Богачев Николай Николаевич;

E-mail: mxo@asvt.ru; www.mtxo.ru; тел./факс: (495)625-86-00; 742-04-22; (495) 302-80-00 – Ябурова Галина Алексеевна.

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.

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.

Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование.

Изд. центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. - 192с. Приложение к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». Цена - 240 рублей.

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, драгметаллов и их сплавов, многослойные и композиционные покрытия, а также нанесения оксидных, хроматных и фосфатных покрытий на металлы и сплавы.

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

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

Мастер-класс: обучение работе на ячейке Хулла.

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

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля.

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

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

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

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

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

Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации

Сроки проведения и условия участия в 1-м полугодии 2014 года

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 31 (КГ - 31)	10 февраля – 21 февраля*	19900-00
Группа № 32 (КГ - 32)	07 апреля – 11 апреля	13600-00
Группа № 33 (КГ-33)	19 мая – 30 мая**	19900-00

* Посещение 11-ой международной специализированной выставки и конференции «Покрyтия и обработка поверхности - 2014»

** Посещение 12-ой международной специализированной выставки АНТИКОР и ГАЛЬВАНОСЕРВИС

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 13 (АКГ - 13)	14 апреля – 18 апреля**	13300-00

** Посещение 12-ой международной выставки химического анализа, лабораторных технологий, биотехнологий и диагностики «Аналитика Экспо 2014»

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 2500 – 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. 4070381030000000060 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. В заявке просим указать: реквизиты предприятия, кто подписывает договор (ФИО полностью) и на основании какого документа.

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>

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

e-mail: gtech@muctr.ru; <http://www.galvanicrus.ru>

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

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

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

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

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

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

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

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

Не допускается обозначать разные понятия одинаковыми символами.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

К статье должны быть приложены сопроводительное письмо и экспертное заключение.

Статья должна быть подписана всеми авторами.

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

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

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

Неправильно оформленные статьи не рассматриваются.

Статьи, поступившие в редакцию, авторам не возвращаются.

Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» К сведению подписчиков!

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2014/1; каталог стран СНГ 2014/1;
Каталог Украины 2014/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2014/1.

Агентство АРЗИ. **Индекс 87867.**

В редакции также можно приобрести:

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2014 год (4 номера)	800
2013 год (4 номера)	760
2012 год (4 номера)	680
2011 год (4 номера)	640
2010 год (4 номера)	620
2009 год (4 номера)	616
2008 год (4 номера)	616
Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В.	170
Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.	130
Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Экологически безопасное гальваническое производство. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Промывные операции в гальваническом производстве. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Сборник практических материалов для технологов Составители: Кудрявцев В.Н., Окулов В.В.	250
Сборник практических материалов для технологов Составители: Кудрявцев В.Н., Окулов В.В.	250
Никелирование. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.	240

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

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

Интернет-сайт журнала: www.galvanotehnika.info

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

Банк плательщика

Московский банк Сбербанка России ОАО, г.Москва Банк получателя	БИК Сч.№	044525225 3010181040000000225
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. 66)

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. 62)

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

Гальванические технологии (стр. 62)

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

ЗАО "ГАЛЬВАНОХРОМ" (стр. 11)

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. 58)

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

РОРОВ Consulting (стр. 13)

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

НАВИКОМ (ПУЛЬСАР)(стр. 7)

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. 40)

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

Buffoli Impianti s.r.l. (стр. 63)

117036, Москва, ул.Профсоюзная, 3, оф.
314; тел./факс: +7495-781 34 53; e-mail: info-rus@
buffoligroup.com

Компания "СОНИС" (стр. 15, 57)

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

ITALPLANT S.r.l. (стр. 63)

117036, Москва, ул.Профсоюзная, 3, оф. 314;
Тел./факс: +7495-781 34 53

ОАО "ТЕМП"(стр. 64)

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

НПП СЭМ.М (стр. 61)

119049, Москва, ул. Крымский вал, д. 8; тел/
факс: 8(495)978-94-42, +7(901)517-94-42: npp-semm@
yandex.ru

ОАО "ТАГАТ" ТАМБОВГАЛЬВАНОТЕХНИКА им. С.И. Лившица (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. 8, 9)

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

ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр. 10)

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

НПП "ЭКОМЕТ" (стр. 59)

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

КОРИАН – 3 (стр. 60)

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

АО "ХИМСНАБ" (стр. 14)

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

ТД "Элма" (стр. 11)

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

РХТУ им. Д.И. Менделеева (стр. 58)

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

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

Заказ № 12756. Тираж 700 экз.

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

expro Coating

12-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ
ВЫСТАВКА И КОНФЕРЕНЦИЯ

17-19
ФЕВРАЛЯ 2015

Место проведения:

МОСКВА
КРОКУС ЭКСПО




ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

- ОЧИСТКА, ОСУШКА И ЗАЩИТА ПОВЕРХНОСТИ
- ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ
- ОБОРУДОВАНИЕ, СЫРЬЕ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛКМ
- ПОКРЫТИЯ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Забронируйте стенд на сайте: www.exprocoating.ru

Организаторы:  primexpo  ITE GROUP PLC

При участии:  РХТУ им. Д.И. Менделеева
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Московское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Российское общество гальванотехников

Тел. +7 (812) 380 6002/00, факс +7 (812) 380 6001, coating@primexpo.ru

0+