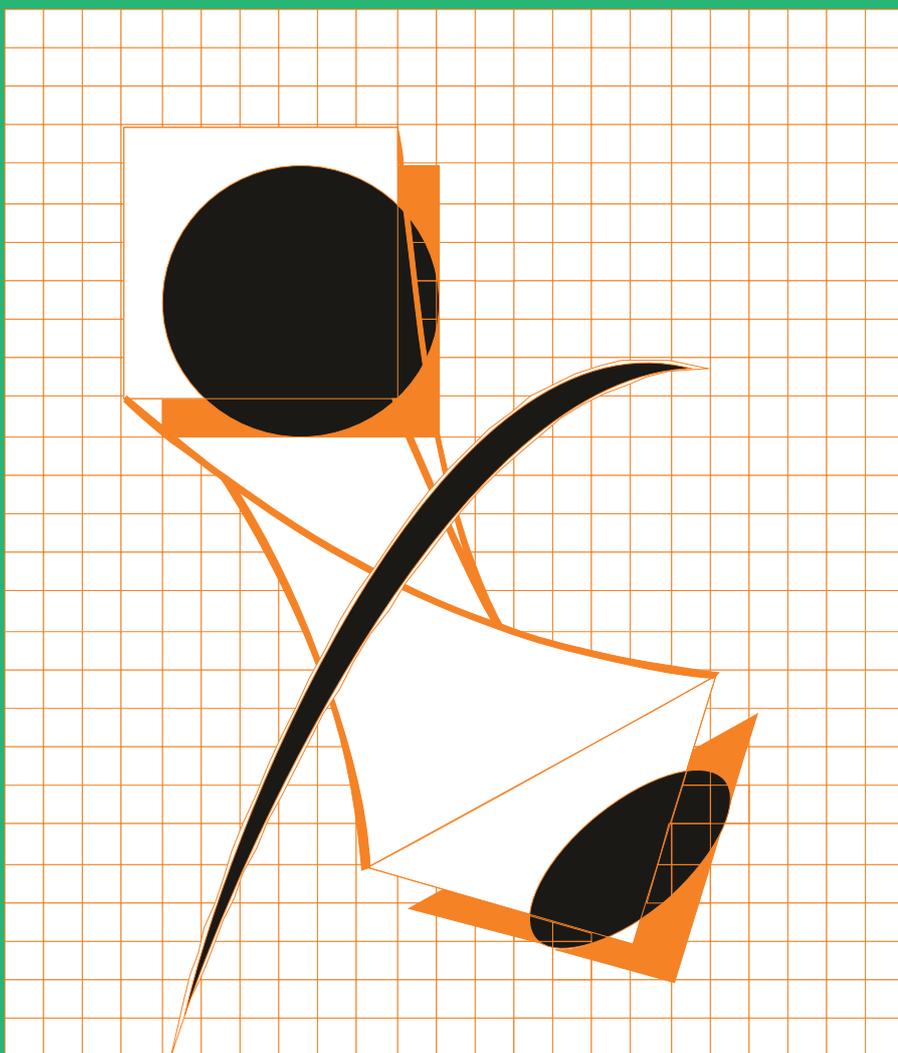


# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

# И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



**Наука**

**Экология**

**Технология**

**Оборудование**

**Печатные платы**

**Образование**

**Science**

**Environments**

**Processes**

**Equipment**

**PC boards**

**Training**



## **Редакционная коллегия**

**Гл. редактор д.х.н. Кругликов С.С.**  
Российский химико-технологический  
Университет им.Д.И.Менделеева, Москва

д.х.н. Байрачный Б.И., Харьков, Украина;  
д.т.н. Виноградов С.С., Москва, Россия;  
к.х.н. Григорян Н.С., Москва, Россия;  
д.х.н. Данилов Ф.И., Днепропетровск,  
Украина;  
д.х.н. Давыдов А.Д., Москва, Россия;  
к.х.н. Жарский И.И., Минск, Белоруссия;  
д.х.н. Кайдриков Р.А., Казань, Россия;  
д.т.н. Колесников В.А., Москва, Россия;  
д.х.н. Кузнецов В.В., Москва, Россия;  
к.т.н. 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**

## **Основатель журнала**

Кудрявцев Владимир Николаевич,  
д.х.н., профессор  
Российский химико-технологический  
Университет им. Д.И. Менделеева

## **Спонсоры**

Компания "Умикор Гальванотехник",  
Швабиш-Гмюнд, Германия

Перевод рефератов - проф. Кругликов С.С.

## **Editorial Board**

**Editor-in-Chief prof. S. Kruglikov**  
Mendeleev University of Chemical  
Technology of Russia, Moscow

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

125047, Moscow, Miususkaya 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](http://www.galvanicrus.ru)**

**Интернет-сайт журнала [www.galvanotehnika.info](http://www.galvanotehnika.info)**

# ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 3

2016 год

том XXIV

## Содержание

<i>Электро- осаждение металлов и сплавов</i>	<b>О микрорассеивающей способности электролитов хромирования</b> Кругликова Е.С., Кругликов С.С., Некрасова Н.Е.	4
	<b>Влияние компонентов электролита родирования на его цветовые характеристики</b> Смирнов К.Н.	16
	<b>Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов с различными фосфоросодержащими компонентами</b> Бояринцева А.А., Логинова О.Ю., Макеев В.С., Цупак Т.Е.	21
	<b>Повышение производительности процесса химического никелирования</b> Скопинцев В.Д., Моргунов А.В., Винокуров Е.Г., Невмятуллина Х.А.	26
	<b>Электроосаждение цинка из кислого лактатного электролита с использованием униполярного гальваностатического режима импульсного электролиза</b> Кирикова Д.И., Киреева С.Н., Киреев С.Ю., Перелыгин Ю.П.	32
<i>Экология и ресурсосбережение</i>	<b>Анализ причин разложения и утилизации цианидных электролитов серебрения</b> Калинкина А.А., Аснис Н.А., Спешиллов И.О., Ваграмян Т.А.	39
	<b>Кинетика колебательной реакции и степень извлечения хрома при обезвреживании хромсодержащих отходов железной стружкой с получением феррохромового осадка в одну стадию</b> Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Горохов А.В., Маскаева Л.Н.	46
<i>Информация</i>	<b>Курсы повышения квалификации</b>	64-65
	<b>Выставки, конференции, семинары</b>	54

---

# ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 3

2016

т. XXIV

---

## Contents

---

<i>Electroplating of metals and alloys</i>	<b>On the Microthrowing Power of Chromium Plating Baths</b> <i>Kruglikova E.S., Kruglikov S.S., Nekrasova N.E.</i>	<b>4</b>
	<b>Effects of Bath Components on Rhodium Coatings Color</b> <i>Smirnov K.N.</i>	<b>16</b>
	<b>Electrodeposition of Nickel-phosphorous Alloy from Sulfate-glycinate-chloride Bath with Various Phosphorous-containing Components</b> <i>Boyarintseva A.A., Loginova O.Yu., Makeev V.S., Tsupak T.E.</i>	<b>21</b>
	<b>How to Increase the Productivity of Electroless Nickel Plating Process</b> <i>Scopintsev V.D., Morgunov A.V., Vinokurov E.G., Nevmyatullina Kh.A.</i>	<b>26</b>
	<b>Electrodeposition of Zinc from Acid Lactate Bath Using Unipolar Galvanostatic Pulses</b> <i>Kirikova D.I., Kireeva S.N., Kireev S.Yu., Perelygin Yu.P.</i>	<b>32</b>
<i>Environment and Resources Saving</i>	<b>Analysis of the Causes of Destruction of Silver Cyanide Baths and the Utilization of Spent Baths</b> <i>Kalinkina A.A., Asnis N.A., Speshilov I.O., Vagramyan T.A.</i>	<b>39</b>
	<b>Kinetics of Oscillatory Reaction and the Degree of the Removal of Chromium Using Iron Shavings Followed by the Formation in a Single Stage of Ferrochrome Deposits</b> <i>Fazlutdinov K.K., Markov V.F., Gorokhov A.V., Maskaeva L.N.</i>	<b>46</b>
<i>Information</i>	<b>On the training courses for plating engineers</b>	<b>64-65</b>
	<b>Congressess, Conferences, Meetings</b>	<b>54</b>

---

Internet-site Russian Society of Platers  
[www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)

---

УДК 621.357.7

## **О микрорассеивающей способности электролитов хромирования**

**Кругликова Е.С., Кругликов С.С., Некрасова Н.Е.**

**Ключевые слова:** хромирование, макрорассеивающая способность, микрорассеивающая способность, выравнивающая способность

Проведена оценка числа Вагнера и высказано мнение, что факторы макрораспределения, в частности, отрицательная макрорассеивающая способность электролитов хромирования, не должны сказываться на распределении хромовых покрытий на микронеровностях катодной поверхности с масштабом десятки мкм и менее. Выполнены измерения распределения хромовых осадков на пологих и извилистых микропрофилях с амплитудой единицы-десятки мкм и показано, что распределение является равномерным.

## **On the Microthrowing Power of Chromium Plating Baths**

**Kruglikova E.S., Kruglikov S.S., Nekrasova N.E.**

**Keywords:** chromium plating, macrothrowing power, microthrowing power, leveling power

Experimental data on the microdistribution of chromium coatings deposited from three different baths (Table 1) on a sine wave microprofile with the amplitude of about 2.5 micrometers and wave length of 45 micrometers and microridges with the amplitude of 40 to 80 micrometers and the included angle of about 90° are given (Figs. 1 to 4 & Table 3). The data obtained in the experiments show that in spite of negative macrothrowing power of conventional chromium plating baths metal microdistribution is quite uniform. Since throwing power index of baths studied is of the order of one millimeter (Table 2), the secondary current distribution should be quite uniform on microprofiles with the amplitude smaller than 0.1 mm (Wagner's number is of the order of 10). Because of zero leveling power of all chromium plating solutions it is easy to predict the changes in the microgeometric characteristics of the cathode surface which will occur in the course of the electrodeposition process. The depth of microrecesses will be gradually reducing due to so called "geometric leveling", while the height of microprotrusions will stay unchanged and their width will be expanding in the lateral direction with the rate close to double coating thickness.

### **Введение**

Все электролиты хромирования на основе хромовой кислоты характеризуются отрицательными значениями макрорассеивающей способности по металлу. Это обусловлено тем, что в них вторичное распределение тока практически совпадает с первичным, а выход металла по току увеличивается с ростом плотности тока. Как известно, показатель макрорассеивающей способности по току,  $N$ , является функцией удельной электропроводности электролита,  $\kappa$ , и поляризуемости,  $|dE/di|$ :

$$N = |dE/di| \kappa. \quad (1)$$

Оценка порядка величины  $N$  на основе литературных данных [1] дает для электролитов хромирования значения менее одного сантиметра. Таким образом, пока невозможно прогнозировать, для микронеровностей какого масштаба число Вагнера будет существенно превышать единицу, а для каких будет соизмеримо с единицей.

В случае, если число Вагнера будет существенно превышать единицу, микропрофиль можно рассматривать как эквипотенциальный [2]. Микрораспределение тока и металла на нем будет равномерным при условии отсутствия диффузионных ограничений для участников катодных реакций. При наличии диффузионных ограничений характер распределения скорости осаждения металла на соседних микроучастках поверхности будет определяться исключительно знаком и абсолютной величиной выравнивающей способности электролита,  $P$ . Для количественной оценки этой величины обычно используют результаты профилографических измерений, проведенных до и после осаждения покрытия на образцах с начальным пологим синусоидальным микропрофилем поверхности [2]:

$$P = \frac{2,3a}{2\pi h_{cp}} \lg \frac{H_0}{H_k} \quad (2)$$

Здесь  $h_{cp}$  – средняя толщина осажденного слоя металла,  $H_0$  и  $H_k$  – соответственно начальная и конечная амплитуда синусоиды,  $a$  – длина волны синусоиды.

Согласно формуле (2) выравнивающая способность является количественным показателем, характеризующим влияние факторов массопереноса участников электродного процесса на микрораспределение скорости осаждения металла на электродной поверхности, неравнодоступной в диффузионном отношении, в конкретных условиях электролиза. Выравнивающая способность

выражает относительное увеличение локальной скорости осаждения в микроуглублениях и ее уменьшение на микровыступах по сравнению со средней величиной для данного микропрофиля. При равномерном микрораспределении выравнивающая способность равна нулю.

Наряду с выравнивающей способностью для характеристики микрораспределения электроосажденных металлов и сплавов используют также микрорассеивающую способность. В качестве количественной характеристики микрорассеивающей способности предложено [3] использовать величину:

$$MPC = P + 1 \quad (3)$$

Рассчитанная по формуле (3) микрорассеивающая способность равна единице (или 100% - в процентах) при равномерном микрораспределении скорости осаждения металла. При антивыравнивании (при  $P < 0$ )  $MPC < 1$ , а при положительном выравнивании  $MPC > 1$ .

Как известно [1], современные представления о механизме катодного процесса при электроосаждении хрома из электролитов на основе хромовой кислоты основаны на представлениях о формировании на катоде пленки. Эта пленка должна оказывать влияние на кинетику катодных реакций – восстановление ионов гидроксония и хромата, последнее – через ряд последовательных стадий. Если толщина пленки соизмерима с толщиной прикатодного диффузионного слоя, то ускоряющее или тормозящее воздействие пленки на кинетику катодных реакций будет в большей степени проявляться в микроуглублениях катодной поверхности и в меньшей степени на микровыступах. Таким образом, для электролитов хромирования на основе хромовой кислоты можно ожидать наличия эффектов положительного или отрицательного выравнивания, а также проявления эффектов макрораспределения в том случае, если для рассматриваемого микропрофиля число Вагнера не будет существенно превышать единицу.

В данной работе проведена оценка показателя макрорассеивающей способности для ряда электролитов хромирования, определена их выравнивающая способность с помощью измерений микрораспределения осадков хрома на поверхности с пологим синусоидальным микропрофилем и изучено распределение толщины осадков хрома на плоской поверхности с серией параллельных гребней треугольного поперечного сечения.

Полученные данные о характере микрораспределения хрома и о микрорассеивающей

способности электролитов хромирования необходимы для прогнозирования эффекта «геометрического выравнивания» [3] и изменения линейных размеров хромируемых объектов, а также для прогнозирования изменения поперечного сечения и профиля острой кромки режущих инструментов и изменения профиля микроуглублений и микровыступов любой формы, имеющих на хромируемой поверхности. Эти прогнозы особенно важны при размерном толстослойном хромировании.

Получение уточненных данных о показателе макрорассеивающей способности позволят определить верхнюю границу масштабов профилей катодной поверхности, на которых не проявляются факторы макрораспределения, и отрицательная макрорассеивающая способность электролитов хромирования еще никак не сказывается на распределении электроосажденного хрома. А это, в свою очередь, означает, что она никак не скажется и на изменении геометрических характеристик поверхности и размеров хромируемых объектов.

#### **Методика эксперимента**

Состав изученных электролитов хромирования и условия электролиза приведены в табл. 1.

При изучении микрораспределения хромовых покрытий в качестве катодов использовали

плоские пластины, на лицевой стороне которых имелась серия параллельных гребней треугольного поперечного сечения с углом при вершине 90-95° и высотой 40-80 мкм, а также плоские образцы с пологим синусоидальным микропрофилем поверхности. Начальные параметры синусоиды: длина волны 45 мкм, амплитуда – около 2,5 мкм. Выравнивающую и микрорассеивающую способность рассчитывали по формулам (2) и (3).

С целью определения характера микрораспределения осадков хрома на поверхности с извилистым микропрофилем и амплитудой – десятки микрометров использовали микрофотографии поперечных шлифов хромированных образцов с гребнями треугольного поперечного сечения. Результаты этих измерений позволяют прогнозировать эволюцию микропрофиля поверхности и изменение его геометрических параметров при нанесении хромовых покрытий любой толщины – от долей микрометра – до долей миллиметра, например, профиля резьбы и других геометрических характеристик при размерном хромировании.

Для получения данных о показателе макрорассеивающей способности проведены измерения удельной электропроводности и катодной поляризации в стационарных условиях электролиза в рабочем диапазоне плотностей тока. Для расчета поляризуемости определяли ее среднюю

**Таблица 1. Составы и режимы работы электролитов**  
**Table 1. Composition of plating baths and operating conditions**

Компоненты и условия электролиза Components and operating conditions	Номер электролита Bath №		
	1	2	3
Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> Current density, A/dm <sup>2</sup>	20-60	20-60	20-60
Температура, Temperature °C	20-60	20-60	45
CrO <sub>3</sub>	250	250	250
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5	-	10
K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	-	18	-

**Таблица 2. Показатель рассеивающей способности электролитов хромирования**  
**Table 2. Throwing power index of chromium plating baths**

№ электролита Bath №	t°C	dE/di, В см <sup>2</sup> /А, (V · cm <sup>2</sup> /A)	κ, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup> (Om <sup>-1</sup> · cm <sup>-1</sup> )	N, см (cm)
1	50	0,20	0,45	0,9
2	50	0,20	0,65	0,13
3	50	0,25	0,63	0,15

Таблица 3. Результаты определения выравнивающей способности электролитов хромирования, полученные путем профилографических измерений амплитуды пологого синусоидального микропрофиля начальной поверхности и поверхности хромового слоя средней толщиной 10 мкм.  
Table 3. Results of profilographic measurements of the amplitude of sine wave microprofile prior to and after the deposition of chromium layer of average thickness of 10 microns

№№ электролита Bath №	Температура, °С t, °С	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup> Current density, A/dm <sup>2</sup>	H <sub>0</sub>	H <sub>t</sub>	Выравнивающая способность Leveling power
1	20	50	4,8	4,8	0
1	46	60	4,5	4,5	0
1	50	100	5,0	5,0	0
1	60	60	5,2	5,2	0
2	20	10	5,3	5,3	0
2	50	10	4,6	4,6	0

величину для рабочего интервала плотности тока (20 - 60 А/дм<sup>2</sup>).

### **Результаты и обсуждение**

В табл. 2 приведены результаты измерений показателя рассеивающей способности ряда электролитов хромирования в рабочем диапазоне плотности тока.

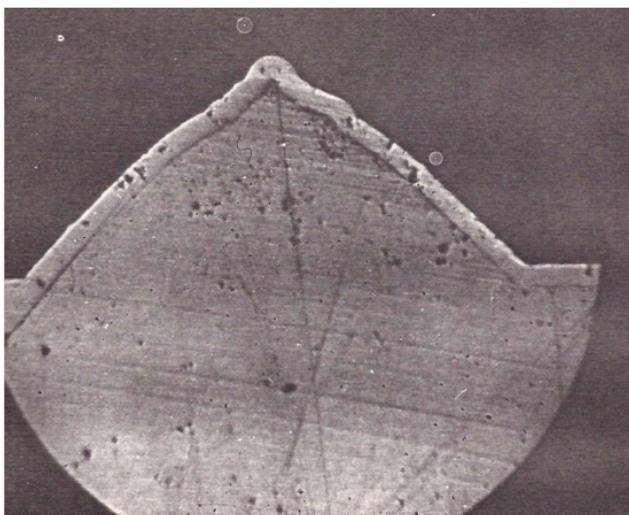
Из приведенных значений показателя рассеивающей способности следует, что на неровностях катодной поверхности с размерами менее 0,1 мм вторичное распределение тока должно быть равномерным, так как для них число Вагнера бу-

дет значительно превышать единицу. Это, в свою очередь, означает, что в отсутствие положительной или отрицательной выравнивающей способности распределение осажденного хрома на таком микропрофиле также должно быть равномерным. Поэтому можно ожидать, что на неровностях катодной поверхности с амплитудой 2 мкм (пологий синусоидальный профиль) и на параллельных гребнях высотой до 80 мкм распределение металла в отсутствие положительного или отрицательного выравнивания должно быть равномерным.

В табл. 3 приведены результаты профилографических измерений, проведенных на образцах с синусоидальным микропрофилем поверхности. Результаты показывают, что электролиты хромирования на основе хромовой кислоты не обладают заметной выравнивающей способностью и поэтому обеспечивают равномерное микрораспределение скорости осаждения металла.

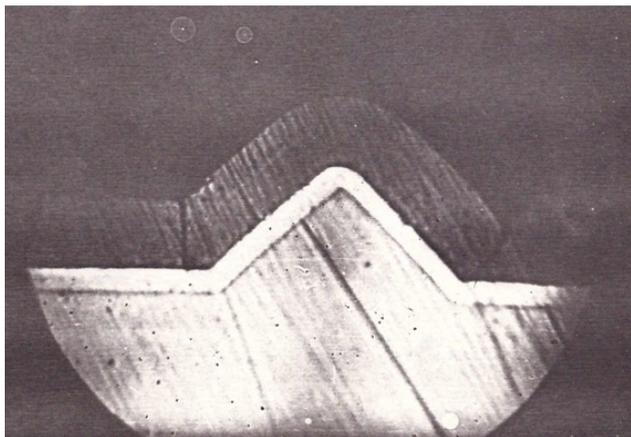
В отличие от катодов с пологим микропрофилем малой амплитуды, образцы с извилистым микропрофилем большой амплитуды легко позволяют обнаружить даже незначительные отклонения микрораспределения от равномерного. Для таких микропрофилей коэффициент массопереноса участников катодного процесса изменяется в очень широких пределах. Так на вершине гребней он на порядки выше, чем в основании гребня. Именно по этой причине наибольший интерес представляют результаты изменений локальной толщины слоя осажденного хрома на этих участках микрофотографий поперечных шлифов. Шлифы представлены на рис. 1-4.

На микрофотографиях видно, что ни на участках с высокой локальной скоростью мас-



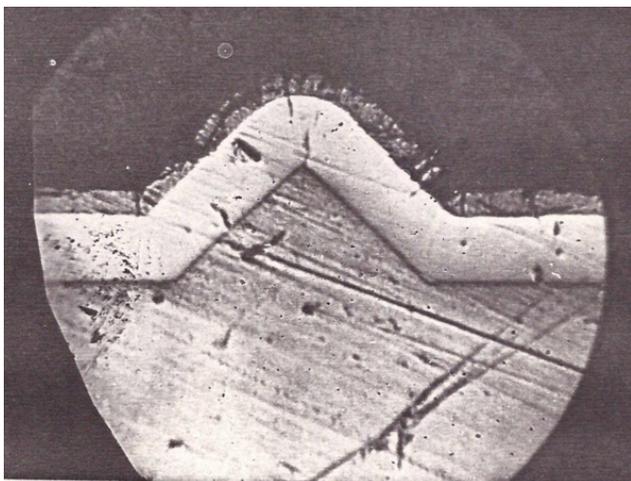
**Рис. 1.** Микрофотография поперечного шлифа хромированного образца. Начальная высота выступа 80 мкм; электролит № 1; температура 40°С; плотность тока 20 А/дм<sup>2</sup>.

**Fig. 1.** Photo of the microsection of chromium-plated specimen. Initial height of the protrusion 80 microns; bath № 1; temperature 40°С; current density 20 A/dm<sup>2</sup>



**Рис. 2.** Микрофотография поперечного шлифа хромированного образца. Начальная высота выступа 40 мкм; электролит № 2.;  $t$  40°C; плотность тока 20 А/дм<sup>2</sup>

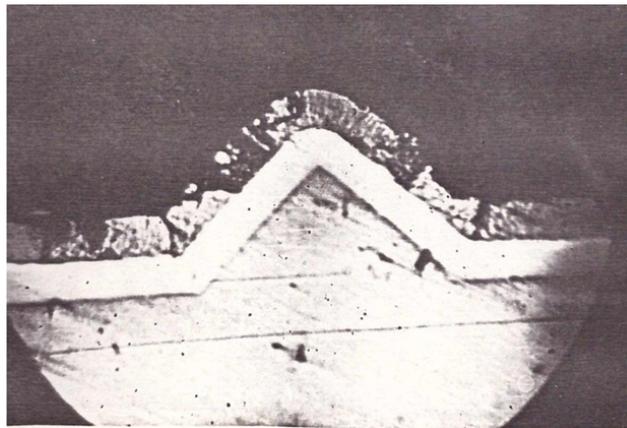
**Fig.2.** Photo of the microsection of chromium-plated specimen. Initial height of the protrusion 40 micrones; bath № 2;  $t$  40 °C; current density 20 A/dm<sup>2</sup>



**Рис. 4.** Микрофотография поперечного шлифа хромированного образца. Начальная высота выступа 80 мкм; электролит № 3;  $t$  40°C; плотность тока 60 А/дм<sup>2</sup>

**Fig. 4.** Photom opf the microsection of chromium-plated specimen; bath № 3;  $t$  40°C current density 60 A/dm<sup>2</sup>

сопереноса – вершинах гребней, ни на участках с низкой скоростью массопереноса – основаниях гребней, не наблюдаются эффекты неравномерного микрораспределения скорости осаждения металла. Радиус закругления на вершине выступа увеличивается прямо пропорционально толщине слоя хрома. Точка смыкания горизонтальной и наклонной линий у основания гребней лежит на гипотенузе угла, образованного горизонтальной и наклонной линиями в плоскости сечения образца. При этом ни изменение температуры, ни повышение катодной плотности тока в диапазоне 20–60 А/дм<sup>2</sup> не сказываются на микрораспределении скорости осаждения.



**Рис. 3.** Микрофотография поперечного шлифа хромированного образца. Начальная высота выступа 40 мкм; электролит № 3;  $t$  60°C; плотность тока 20 А/дм<sup>2</sup>

**Fig.3.** Photo of the microsection of chromium-plated specimen. Initial height of the protrusion 40 micrones; bath № 3;  $t$  60°C; current density 20 A/dm<sup>2</sup>

Совокупность данных, полученных на образцах с гребнями, позволяет легко прогнозировать эволюцию микрогеометрических характеристик поверхности хромируемых объектов с произвольным исходным микропрофилем, а также изменения формы и размеров хромируемых деталей.

### Выводы

1. Распределение скорости электроосаждения хрома на микронеровностях катодной поверхности с размерами сотые – тысячные доли миллиметра является практически равномерным.

2. Равномерное распределение скорости осаждения является следствием равномерного вторичного распределения тока. Именно вторичное распределение тока и должно реализовываться в условиях, когда показатель рассеивающей способности имеет порядок миллиметра, а размеры микронеровностей – порядок сотых долей миллиметра.

### Литература References

1. Теория и практика электролитического хромирования. АН СССР, Институт Физической Химии. Изд. АН СССР, М., 1957, 232 с. Theory and Practice of Chromium Plating. Academy of Sci. USSR, M., 1957, 232 p.
2. Kruglikov S.S., Smirnova T.A. Leveling Power: Definition and Methods of Evaluation. Proc. of the 8th Congress of the Internat. Union for Electrodeposition and Surface Finishing. 1973, Forster- Verlag AG, Zuerich, p. 105-109.

З. Кругликов С.С., Коварский Н.Я. Итоги науки и техники. Серия «Электрохимия», т. 10, М. ВИНТИ, 1975, с. 106-188.

Kruglikov S.S., Kovarski N. Ya. Achievements in Science and Technology, Series "Electrochemistry", vol.10, M. VINITI, 1975, p.106-188.

#### Сведения об авторах

**Кругликова Елена Сергеевна** - к.х.н., доцент, кафедра Экологической безопасности технических систем, Московский государственный машиностроительный университет (МАМИ), Москва, 107023, Б.Семеновская ул., 38.

**Кругликов Сергей Сергеевич** – д.х.н., профессор, кафедра ТНВиЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева; Москва, 125047, Миусская пл., д.9; e-mail: skruglikov@mail.ru

**Некрасова Наталия Евгеньевна** - к.т.н., доцент, кафедра физической химии; e-mail: madjerre@mail.ru, tel. +7 9164187546

#### Information about authors

**Kruglikova Elena S.** - ass. Prof., Ph.D. Dept. of Environmental Safety of Technical Systems, Moscow State Machine-building University(MAMI), e-mail: 1321260@mail.ru

**Kruglikov Sergey S.** - professor, Dr.of Sci., Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya sq. 9., e-mail: skruglikov@mail.ru, tel. +7 9166169699

**Nekrasova Nataliya E.** - ass. Prof., Ph.D. Dept. of Physical Chemistry, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya sq. 9, e-mail: madjerre@mail.ru, tel. +7 9164187546



## 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](mailto: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



**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](http://www.galvanochrom.ru)  
по электронной почте: [manager@galvanochrom.ru](mailto:manager@galvanochrom.ru)  
по телефону: +7 (812) 336-93-82

**Нестандартные задачи и их решение - это наш профиль!**

**ГАЛЬВАНОХРОМ**  
GALVANOCHROME  
Санкт-Петербург



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

**TAGAT.RU**



АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица: единственное в стране специализированное предприятие по проектированию и изготовлению оборудования для нанесения гальванических, химических и анодизационных покрытий и систем очистки сточных вод от гальваностоков.

С февраля 2012 года АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица входит в группу компаний «АРТИ».

**Гальваническое оборудование  
любой сложности  
«под ключ»**

**1**

**ПЛАНИРОВАНИЕ**

**2**

**ПРОЕКТИРОВАНИЕ**

**3**

**ПРОИЗВОДСТВО**

**4**

**РЕЗУЛЬТАТ**

**5**

**ПОДДЕРЖКА**

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

- Линии автооператорные автоматические и механизированные
- Линии кареточные овалынные подвесочные, конвейерного типа
- Комплексы для очистки сточных вод 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



392030, Россия, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 21  
Тел.: +7 (4752) 53 70 03, +7 (4752) 53 25 03;  
Факс: +7 (4752) 45 04 15  
115088, Россия, г. Москва,  
ул. Шарикоподшипниковская, д.13, ст.2  
Тел.: +7 (495) 797 85 67, +7 (495) 797 85 68  
Факс: +7 (495) 642 05 78  
www.tagat.ru office@tagat.ru



- ✓ Разработка и производство современных гальванических линий по европейским стандартам;
- ✓ Комплексное оснащение гальванических производств;
- ✓ Поставка отдельных единиц оборудования;
- ✓ Изготовление вентиляционных систем из пластика с очисткой воздуха;
- ✓ Модернизация гальванических линий;



Сертификат ISO 9001

Разрешение РОСТЕХНАДЗОРА

Свидетельство СРО

ООО «РТС Инжиниринг»  
107076, Москва, ул. Атарбекова 4 • Тел.: +7(495) 964-47-48 • Факс: +7 (495) 964-47-39  
e-mail: main@rts-engineering.ru • <http://www.rts-engineering.ru>

## 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  $\approx 0,97$
- стоимость обслуживания снижена в разы
- КПД  $\approx 90\%$



### Новая модульная система

- легкость конфигурирования
- облегчённая 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
- защищённость от внешней среды
- до 16 независимых выходов
- легкость управления
- высокий КПД и cosφ
- модульная система
- ток без пульсаций



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

**umicore**  
jewellery &  
Electroplating



**MAZURCZAK**  
ELEKTROWÄRME



## 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, электроконтактные зонды уровня, датчики температуры и соответствующая электроника для регулирования и контроля температуры и уровня раствора.

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

**«Предприятие «РАДАН» (ООО)**

190103, г. Санкт-Петербург, ул. 8-я Красноармейская, 20а, лит.А (а/я 179)

т. +7 (812) 251-4917, т/ф +7 (812) 251-1348

т. +7 (911) 916-0706 +7 (911) 233-7916

E-mail: info@radan.su & radan2000@mail.ru Url: www.radan.su

---

Предприятие «РАДАН» является инжиниринговой компанией и более 23 лет специализируется на выполнении комплекса работ по техническому перевооружению, новому строительству производственных мощностей предприятий от проектирования до ввода в эксплуатацию:

- **Гальвано-химических производств на отечественном или импортном оборудовании**
- **Очистных сооружений промышленных сточных вод от гальвано химических производств, в том числе с полным или частичным возвратом воды на повторное использование**
- **линий подготовки изделий под порошковые покрытия**

**Разработка проектов**

Проекты любой сложности, в том числе с прохождением государственной экспертизы, от сбора и обработки исходных данных и составлением Задания на проектирование или Технологических заданий. Взаимодействия с отраслевыми (головными) проектными институтами и различными структурами по данной специализации.

**Экспертные заключения**

Экспертиза технологических решений в разработанных или реализованных проектах, технических предложениях по гальвано-химическим производствам и очистным сооружениям. Эффективность и гарантии получения конечных результатов реализации принимаемых решений.

**Реализация проектов. Поставка, шеф-монтаж или монтаж комплектов или единичного оборудования:**

- ✓ Автоматизированные, ручные гальванические линии и очистные сооружения в полной комплектации
- ✓ Оборудование для гальванических линий и очистных сооружений (фильтры, деминерализаторы, сепараторы, холодильные установки, выпарные установки, абсорберы, емкостное оборудование, пресс-фильтры, отстойники и т.д.)

**Ввод оборудования в эксплуатацию (пуско-наладочные работы)**

Проведение работ высококвалифицированным персоналом, имеющих большой практический опыт в области современных требований к реализации проектных решений и к эксплуатации гальвано-химического оборудования.

**Разработка эксплуатационной документации**

Разработка Технологических регламентов, Руководств по эксплуатации, Технических паспортов на комплексы оборудования гальванического производства и очистных сооружений, отвечающих требованиям безопасной эксплуатации таких производств.

**Комплексный подход по организации гальвано-химических производств и очистных сооружений позволяет максимально снизить капитальные и эксплуатационные затраты и обеспечить экологическую и промышленную безопасность предприятиям любых отраслей промышленности.**

УДК 621.357.7

## Влияние компонентов электролита родирования на его цветовые характеристики

Смирнов К.Н.

Ключевые слова: покрытие, родий, добавки, отражающая способность, цветовые характеристики

В работе показано влияние различных компонентов и добавок на цветовые характеристики гальванических декоративных родиевых покрытий, осаждаемых из различных электролитов. Цветовые характеристики измерены по международной системе оценки цвета CIE 1976 L, a, b.

## Effects of Bath Components on Rhodium Coatings Color

Smirnov K.N.

Key words: coating, rhodium, electrolytes, additions, coatings color, reflectivity

Color of rhodium coatings deposited from the baths of different composition including those with various additives was determined according to the international CIE-Lab system. The baths used for the deposition of rhodium coatings include "K-4", "Heimerle+Meule", Germany; "RH2FW", "Legor", Italy, and "Rhodiy-YuVEL", ООО "NPP SEM.M", Russia, with and without some additives, phosphate-type bath with and without additives. Phosphate bath with glucose and naphthalene disulfonic acid was shown to produce rhodium coatings of high quality same as were obtained in best imported solutions.

### Введение

Электролитические покрытия родием получили довольно широкое распространение несмотря на высокую стоимость этого металла. Связано это со многими ценными свойствами родия, о которых стоит отдельно упомянуть.

Родий, особенно электроосажденный, имеет высокую твердость и износостойкость, сопоставимую с хромовыми покрытиями. При этом он обладает чрезвычайно высокой коррозионной стой-

костью – родий устойчив по отношению ко всем щелочам, неорганическим и органическим кислотам и даже к царской водке, с которой он медленно реагирует только в высокодисперсном состоянии (в виде родиевой черни).

Родий обладает низким удельным электрическим сопротивлением – 4,7 мкОм·см при 0°C, причем переходное сопротивление родия, хотя и выше, чем у серебра, но остается стабильным во времени благодаря его химической инертности.

Кроме того, родий имеет самый высокий после серебра коэффициент отражения света в видимой области спектра, не изменяющийся со временем, т.е. он имеет белый цвет и не склонен к потускнению [1].

Родиевые покрытия находят широкое применение в различных отраслях, начиная от науки и техники и заканчивая медициной и декоративно-прикладной отраслью. Они выполняют функции защиты от коррозии в оптике – защита серебряных зеркал от потускнения, медицине – защита СВЧ электродов и микроэлектродов для эндоваскулярной эмболизации, защита от коррозии в морской воде замыкателей контактов погружных поисковых акустических модулей. Родиевые покрытия применяются в качестве барьерных (предотвращающих диффузию) между золотом и медью, серебром и пермаллоем. В качестве износостойких и электропроводных покрытий с низким и стабильным переходным сопротивлением родий применяется для нанесения на токосъемные кольца прецизионных потенциометров, контактов переключателей, элементов аппаратуры связи.

В декоративно-прикладной и в частности ювелирной отрасли родиевые покрытия стали незаменимыми для защиты от потускнения серебряных изделий, придания ярко-белого цвета украшениям из «белого» золота, бижутерии из неблагородных металлов [2-5].

Основным требованием для применения электролитического родирования в ювелирной промышленности является максимально возможный коэффициент отражения света и белизна родиевого покрытия. Естественно, состав применяемого электролита при этом имеет решающее значение. На качество покрытия оказывает влияние не только основной минеральный состав электролита, но и добавки различного происхождения (как неорганические, так и органические). В частности в литературе есть сведения, что наиболее белые и блестящие покрытия осаждаются из фосфатных электролитов. Благоприятно влияют на качество родиевых покрытий такие добавки, как селеновая кислота, нафталиндисульфокислота, моносахариды, сульфокислоты, висмут. К улучшению структуры приводят также поверхностно-активные вещества из класса жирных сульфокислот [1].

В ювелирной промышленности, как в России, так и за рубежом, применяются электролиты для нанесения родиевых покрытий в стационарных ваннах с содержанием родия 2 г/л в пересчете на металл. Импортные электролиты поступают в

продажу в магазины ювелирной техники в готовом виде, и достаточных сведений об их составе в технической литературе нет. Но, по отзывам потребителей, лучшими электролитами являются К-4, производитель «Heimerle+Meule», Германия и RH2FW, производитель «Legog», Италия.

В рамках данной работы проведены исследования цветовых характеристик родиевых покрытий из вышеприведенных электролитов, сернокислого электролита отечественного производства Родий-ЮВЭЛ, ООО НПП «СЭМ.М», Москва, без добавок и с некоторыми добавками, упомянутыми в технической литературе, а также покрытий, осажденных из фосфатного электролита без добавок и с добавками.

Необходимо отметить, что до некоторого времени такие параметры, как белизна покрытия, оценивались органолептически (визуально), что приводило к субъективности, связанной с индивидуальностью восприятия каждого человека, интенсивностью и спектром освещения и т.п. факторами. С 1976 года получила распространение и стала международной система оценки цвета CIE Lab, описывающая цвет на основании фотометрических исследований. Этот метод определяет цвет по трем координатам:  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ , где  $L^*$  – величина отражения света от 0 (свет не отражается совсем) до 100 (свет полностью отражается от поверхности);  $a^*$  – координата, измеряющая интенсивность зеленой (отрицательной) или красной (положительной) составляющей спектра;  $b^*$  – координата интенсивности синего (отрицательного) или желтого (положительного) компонента. Все эти три величины количественно определяются при помощи спектрофотометра, соединенного с компьютером.

#### **Методика эксперимента**

Электролиты родирования приготавливали из раствора сульфата родия (ТУ 2625-073-00196533-2004) производства ОАО «Красцветмет», г. Красноярск, Россия, с содержанием родия в пересчете на металл 6-10% и дистиллированной воды по ГОСТ 6709-72. Все химикаты для приготовления электролитов имели квалификацию не ниже «х.ч.».

Сернокислый электролит готовили добавлением к раствору сульфата родия расчетного количества серной кислоты, заранее разбавленной до 30%.

Фосфатный электролит готовили растворением в расчетном количестве фосфорной кислоты гидроксида родия свежесажженного 5%-ным

раствором гидроксида калия и трехкратно промытого дистиллированной водой.

Исследуемые добавки вводили непосредственно в готовые электролиты.

Образцы для нанесения родиевых покрытий имели размер 4X4 см и были изготовлены из листовой латуни Л65 толщиной 1 мм, отполированной до 12 класса ( $Ra=0,025-0,04$  мкм,  $Rz=0,125-0,2$  мкм).

Перед нанесением покрытия образцы обезжиривали в ультразвуковой ванне в мягком нейтральном моющем растворе на основе композиции «Технолюкс» отечественного производства, ООО НПП «СЭМ.М», Москва при 45-50°C. После обезжиривания образцы промывали, активировали в 5%-ной серной кислоте и снова тщательно промывали.

Электроосаждение родия во всех случаях проводили при комнатной температуре, катодной плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup> в течение 4 минут и продольном качении образца. Анодами служили платинированные титановые перфорированные пластины.

Цветовые характеристики покрытий измеряли при помощи портативного сферического спектрофотометра С160 в координатах Lab. Каждое измерение проводили 3 раза (в трех точках

образца) и рассчитывали среднее арифметическое значение.

В случае необходимости определяли катодный выход по току гравиметрическим методом.

### **Экспериментальная часть**

В качестве добавок для сернокислого и фосфорнокислого электролитов были выбраны: нафталиндисульфокислота, метилсульфоновая кислота, глюкоза, сернокислый висмут, а в качестве смачивателя применяли лаурилсульфат натрия.

Составы исследуемых электролитов представлены в таблице 1.

В таблице 2 представлены результаты измерений цветовых характеристик образцов покрытий. Номера образцов соответствуют номерам электролитов, из которых они были получены. Параметр L (степень отражения) отвечает в первую очередь за блеск покрытия, должен быть максимальным. Параметры а и b показывают степень отклонения от белого цвета и, соответственно, должны быть минимальными.

Проведенные исследования показали следующие результаты:

**Таблица 1. Составы электролитов  
Table 1. Baths composition**

Компонент Component	Номер электролита/концентрация компонента, г/л Bath number/component concentration, g/l											
	1 K-4	2 RH2FW	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Родий по металлу Rhodium (as metal)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Серная кислота Sulfuric acid	-	-	50	50	50	50	50	-	-	-	-	-
Ортофосфорная к-та Orto phosphoric acid	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100	100
Метилсульфоновая кислота Methyl sulfonic acid	-	-	-	10	-	-	-	-	10	-	-	-
Лаурилсульфат натрия Sodium lauryl sulfonate	-	-	-	0,1*	-	-	-	-	0,1*	-	-	-
Висмут сернокислый Bismuth sulfate	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1	-	-
Глюкоза Glucose	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1	-
Нафталиндисульфо-кислота Naphthalene disulfonic acid	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	1

**Таблица 2. Цветовые характеристики образцов  
Table 2. Characteristics of specimens color**

№ образца	L	a	b	$\Sigma/a+b/$
1	88,01	1,29	3,81	5,1
2	87,27	1,26	3,32	4,58
3	80,30	1,17	4,56	5,73
4	86,91	1,74	6,02	7,76
5	82,15	1,20	3,98	5,18
6	81,70	1,15	4,31	5,46
7	84,29	1,18	3,22	4,40
8	86,91	1,74	6,02	7,76
9	87,88	1,65	4,72	6,37
10	87,31	1,60	5,41	6,01
11	87,98	1,16	3,28	4,44
12	87,96	1,19	3,20	4,39

\* В присутствии метилсульфонової кислоти спостережувалося налипання бульбашок водороду на образці навіть при качанні, в зв'язі з цим в відповідуючі електроліти був доданий додатково смачивач. В інших випадках водород нормально видалявся з поверхні при качанні образців.

- лидер по степени отражения электролит К-4, производитель «Heimerle+Meule», Германия (образец 1);

- сернокислый электролит без добавок (образец 3) уступает по всем параметрам и лидеру К-4, и итальянскому электролиту RH2FW;

- добавка метилсульфонової кислоти в сернокислый электролит (образец 4) повышает блеск покрытия, но приводит к увеличению отклонения от белого цвета;

- введение сульфата висмута в сернокислый электролит приводит к незначительному повышению отражательной способности и степени белизны, однако визуально отмечается интенсификация выделения водорода (образец 5); измерение катодного выхода по току показало, что в присутствии висмута он снижается с 35% (без добавок) до 8,5%;

- глюкоза почти не влияет на отражение, но повышает степень белизны в сернокислом электролите (образец 6);

- нафталиндисульфокислота в сернокислом электролите приводит к заметному повышению степени отражения и белизны покрытия (образец 7);

- фосфорнокислый электролит без добавок дает покрытия с высоким блеском, но с максимальным отклонением от белого цвета (образец 8);

- фосфатный электролит с метилсульфонової кислотой очень близок по степени отражения

к электролиту К-4, но уступает ему по степени белизны (образец 9);

- добавка сернокислого висмута в фосфатный электролит приводит, как и в сернокислом электролите, к резкому снижению выхода по току родия (с 31% до 6,7%), при этом существенных улучшений цветовых характеристик не наблюдается (образец 10);

- покрытия, осажденные из фосфатных электролитов с добавкой глюкозы (образец 11) и нафталиндисульфокислоты (образец 12) практически не уступают электролиту К-4 по степени отражения, а по белизне даже немного превосходят.

### **Выводы**

1. Применение добавки сернокислого висмута в сульфатном и фосфатном электролитах родирования нецелесообразно из-за низкого катодного выхода по току в его присутствии.

2. Метилсульфонової кислоту можно вводить в сульфатный и фосфатный электролиты родирования для повышения блеска покрытия, но в этом случае необходимо дополнительно введение смачивателя, что в условиях серийного производства приведет к сильному пенообразованию.

3. Покрытия, осаждаемые из фосфатного электролита с добавкой глюкозы или нафталин-

дисульфокислоты, не уступают по качеству покрытиям, полученным из импортных электролитов, и могут быть рекомендованы вместо них для ювелирных производств.

**Литература  
References**

1. Каданер Л.И., Слюсарская Т.В., Чумак Е.В. Электроосаждение металлов платиновой группы.// Итоги науки и техники. Серия электрохимия. Т.21, ВИНТИ, М. 1984, С.176-179.  
Kadaner L.I., Slusarskaya T.V., Chumak E.V. Electrodeposition of platinum group metals. Advances in Science&Technology. Electrochemistry. M., V.2, 1984. P. 176-179.
2. Харламов В.И., Смирнов К.Н. Гальванические родиевые покрытия.// Русский ювелир.-2002, N7, с.26-27.  
Kharlamov V.I., Smirnov K.N. Rhodium Electrocoatings. Russian Yuvelir. M., 2002, №7, P.26-27.
3. Смирнов К.Н., Харламов В.И., Григорян Н.С., Елистратова К.Н., Филатова Е.А., Василенко О.А. Гальванические родиевые покрытия.// Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2005 –Т. XIII, № 1, с.14-18  
Smirnov K.N., Kharlamov V.I., Grygoryan N.S., Elistratova K.N., Filatova E.A., Vasilenko O.A. Rhodium Electrocoatings. Electroplating&Surface Treatment. M., 2005, V. XIII, № 1, P.14-18
4. Елистратова К.Н., Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Харламов В.И. Коррозионностойкие гальванические покрытия на титане.// Гальвано-

техника и обработка поверхности. – М., 2008 – Т. XVI, № 3, с.24-29

Elistratova K.N., Smirnov K.N., Grygoryan N.S., Kharlamov V.I. Corrosion Resistant Electrocoatings on Titanium. Electroplating&Surface Treatment. M., 2008, V. XVI, № 3, P.24-29

5. Евсеев А.К., Михайлов И.П., Попова Т.С., Смирнов К.Н., Кругликов С.С., Гольдин М.М. Применение электроосажденного родия в качестве нерастворимого анода для эндоваскулярной эмболизации.// Гальванотехника и обработка поверхности. – М., 2014 – Т. XXII, № 1, с.45-50;

Evseev A.K., Mikhailov I.P., Popova T.S., Smirnov K.N., Kruglikov S.S., Goldin M.M. The use of Rhodium-coated Anodes in Endovascular Embolization. Electroplating&Surface Treatment. M., 2014, V. XXII, № 1, P.45-50.

**Сведения об авторах**

**Смирнов Кирилл Николаевич** – доцент, кафедра ТНВ и ЭП, ФГБОУ «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

**Information about authors**

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

УДК 621.357.7

## **Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов с различными фосфоросодержащими компонентами**

**Бояринцева А.А., Логинова О.Ю., Макеев В.С., Цупак Т.Е.**

Ключевые слова: электроосаждение; сплав никель-фосфор; фосфористая кислота; гипофосфит натрия; аминоксусная кислота (глицин); буферные свойства; микротвёрдость; пористость.

Рассмотрено влияние фосфоросодержащего компонента (фосфористой кислоты и гипофосфита натрия) на процесс электроосаждения сплава никель-фосфор: выход по току, катодный и анодный процессы. Изучены и сопоставлены физико-механические свойства полученных сплавов никель-фосфор и их защитная способность.

## **Electrodeposition of Nickel-phosphorous Alloy from Sulfate-glycinate-chloride Bath with Various Phosphorous-containing Components**

**Boyarintseva A.A., Loginova O.Yu., Makeev V.S., Tsupak T.E.**

Key words: electrodeposition, Ni-P alloy, phosphoric acid, sodium hypophosphite, aminoacetic acid, buffering properties, microhardness porosity.

Buffering properties of baths studied were measured (Fig.1), Table 1). Current efficiency (Fig.2) reached 70-75% at 6-10 A/dm<sup>2</sup> and lowered down to 50-60% at 2 A/dm<sup>2</sup>. Phosphorous content in Ni deposits reached 2-5% at 2 A/dm<sup>2</sup> and falls down at higher current densities (Fig.3). Hardness of coatings is nearly constant (5-8 GPa) over wide range of c.d. 2 to 10 A/dm<sup>2</sup> (Fig.4). Cathodic (Fig.5) and anodic (Fig.6) polarization curves were taken. Passivity starts at c.d. 1-3 A/dm<sup>2</sup> (Table 2).

### **Введение**

Металлические сплавы с некристаллической структурой привлекали внимание многих ученых из-за их особых свойств, таких как коррозионная стойкость, специфические механические и магнитные свойства. Одним из наиболее простых методов получения таких сплавов является электроосаждение. Примером таких перспективных сплавов является сплав никель-фосфор.

Благодаря своим уникальным функциональным свойствам, таким как коррозионная стойкость, износостойкость, микротвёрдость и высокая электрокаталитическая активность, сплавы никель-фосфор представляют интерес для многих областей промышленности: химической, электронной, авиационно-космической и оборонной.

В качестве донора фосфора при получении никель-фосфорных сплавов используются соединения фосфора (I) и (III), а именно фосфорноватистая и/или фосфористая кислоты, либо их растворимые соли (гипофосфиты, фосфиты) [1]. Во многих зарубежных работах для электроосаждения сплава никель-фосфор используются электролиты типа Бреннера [2-5] с фосфористой и ортофосфорной кислотами, следующего состава (рН 1,8-2,0; t 60-90°C):  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 150-240 г/л;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 10-45 г/л;  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30 г/л;  $\text{H}_3\text{PO}_3$  – 0,5-200 г/л;  $\text{H}_3\text{PO}_4$  – 10-45 г/л.

В данной работе проведено сравнение влияния на катодные и анодные процессы и физико-механические свойства сплава Ni-P двух фосфоросодержащих компонентов в электролитах для осаждения сплава никель-фосфор.

### **Методики исследования**

Электроосаждение сплава никель-фосфор проводили из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов с различными фосфоросодержащими компонентами:  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (электролит №1) и  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (электролит №2). Концентрации сульфата никеля, глицина и соляной кислоты были постоянными:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,5М;  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  – 0,2 М;  $\text{HCl}$  – 0,1 М. В электролиты также вводили добавки лаурилсульфата натрия – 0,05 г/л и сахарина – 2 г/л. Значение рН электролитов варьировали от 2,3 до 2,4 в зависимости от состава электролита, температура растворов составляла  $50 \pm 1^\circ\text{C}$ . Корректировку рН проводили после каждого электролиза с использованием рН метра «рН-METER-pH410». Температуру растворов поддерживали с помощью термостата LOIP LT-208.

Снятие буферных кривых проводили при температуре  $50^\circ\text{C}$ , при постоянном перемешивании раствора магнитной мешалкой ММ 3М. Для титрования использовали раствор 7н КОН. После прибавления очередной порции КОН (0,2 мл)

раствор перемешивали в течение 2 минут, затем фиксировали значение рН. Проводили 2-3 параллельных опыта.

Катодный выход по току исследовали гравиметрически с использованием электронных весов «НTR-80CE». Сплав Ni-P осаждали на медную основу, толщина покрытия составила 10 мкм. Содержание фосфора в сплаве Ni-P определяли фотометрическим методом с построением градуировочного графика на фотоколориметре «Экотест 2020».

Микротвёрдость по Виккерсу измеряли до и после термообработки на микротвёрдомере «HVS-1000» при нагрузке 100 г (основа – сталь 0,8кп, толщина покрытия составляла 24 мкм). Термообработку покрытий сплавом проводили в электропечи СНОЛ-3/11-И2 в воздушной среде при  $400^\circ\text{C}$  в течении 1 ч с шагом нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Процесс электроосаждения сплава никель-фосфор изучали также путем снятия катодных и анодных потенциодинамических кривых на потенциостате Р-30 марки Elins при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ( $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = +0,222 \text{ В}$ ). При получении суммарных катодных поляризационных кривых катодом служил никелевый образец марки НП-2 с осажденным покрытием Ni или Ni-P ( $\delta$  10 мкм, S 0,1  $\text{дм}^2$ ); анодом служила никелевая пластина размером 0,2×0,15  $\text{дм}^2$ . При исследовании анодного процесса рабочим электродом служил никелевый образец марки НП-2, вспомогательным электродом – платина.

Пористость никелевых покрытий толщиной 12 мкм, нанесенных на стальные образцы, определяли методом Уокера.

### **Результаты исследования**

Потенциометрическое титрование показало, что электролит, в котором в качестве фосфоросодержащего компонента используется фосфористая кислота имеет большую буферную ёмкость в рабочем интервале рН от 2 до 3, чем электролит, в котором в качестве фосфоросодержащего компонента используется гипофосфит натрия (рис. 1)

Для электролита №1 рН гидроксидобразования оказалось выше и составило 6,6, чем для электролита в присутствии фосфористой кислоты (табл.1).

С увеличением катодной плотности тока осаждения выход по току сплава никель-фосфор во всех исследованных электролитах увеличивается в результате усиления подщелачивания прикатодного слоя (рис. 2). Выход по току сплава Ni-P, осаждённого из электролита с гипофосфитом натрия, выше, чем в присутствии фосфорис-

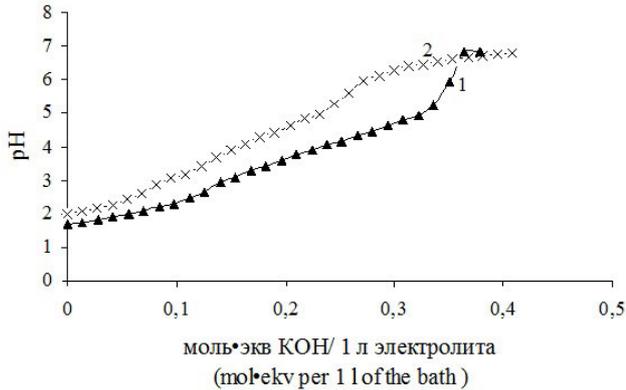


Рис. 1. Буферные кривые для электролитов №: 1 (кр.1); 2 (кр.2)  
Fig.1. Buffering curves for bath №: 1 (curve 1) and №2 (curve 2)

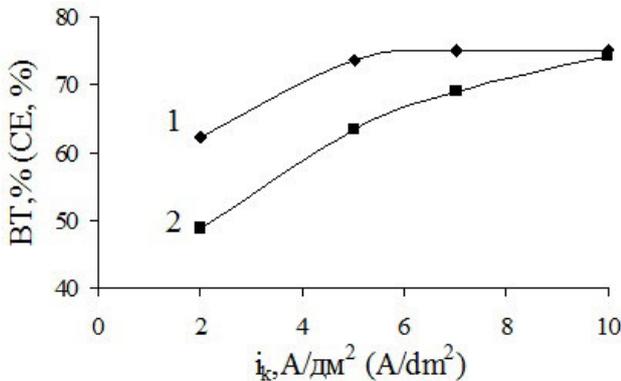


Рис. 2. Зависимость выхода по току сплава никель от  $i_k$  А/дм<sup>2</sup> для электролитов №: 1 (кр.1); 2 (кр.2)  
Fig.2. Effect of c.d. an current efficiency for baths: №1 (curve 1), №2 (curve 2)

той кислоты, особенно при катодной плотности тока 2–5 А/дм<sup>2</sup>.

Содержание фосфора в покрытии никель-фосфор уменьшается с ростом катодной плотности тока независимо от природы фосфоросодержащего компонента (рис. 2). Показано, что присутствие гипофосфита натрия (кр.1) обуславливает большее включение фосфора в катодное покрытие, нежели присутствие фосфористой кис-

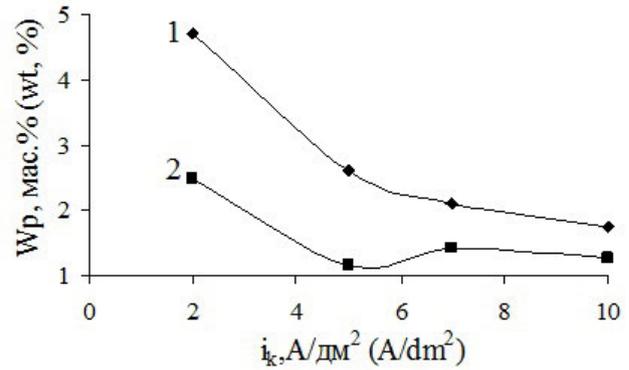


Рис. 3. Зависимость содержания фосфора в сплаве от  $i_k$  А/дм<sup>2</sup> для электролитов: 1 (кр.1); 2 (кр.2).  
Fig.3. Phosphorous content in Ni for bath: №1 (curve 1); №2 (curve 2)

лоты (кр.2). Данная зависимость, по мнению авторов [6], обусловлена различной адсорбционной способностью ионов  $H_3PO_2^-$  и  $H_2PO_2^-$ .

Катодные осадки, полученные из электролитов в присутствии как гипофосфита натрия, так и фосфористой кислоты, обладают повышенной микротвёрдостью, особенно после термообработки (рис. 4). С увеличением катодной плотности тока от 2 до 10 А/дм<sup>2</sup> микротвёрдость свежесозданных сплавов, полученных из электролита №1 возрастает от 4,9 до 6,2 ГПа, а из электролита №2, наоборот, уменьшается от 6,2 до 5,8 ГПа. После термообработки микротвёрдость сплава возрастает, достигая значений 6,6–8,4 ГПа (кр.1', 2'). В присутствии гипофосфита натрия из-за высокого содержания фосфора при  $i_k$  2 А/дм<sup>2</sup> наблюдается низкая микротвёрдость, вследствие образования трещин на сплаве.

Различные фосфоросодержащие компоненты оказывают значительное влияние на катодный процесс (рис. 5). Введение в электролит никелирования гипофосфита натрия и фосфористой кислоты приводит к смещению суммарных катодных поляризационных кривых в область менее отрицательных значений потенциалов. Наблюдается деполаризация катодного процесса в ряду:

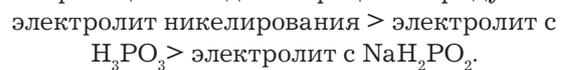


Таблица 1. Буферная ёмкость и pH гидроксиобразования в электролитах осаждения сплава никель-фосфор с различными фосфоросодержащими компонентами

Table 1. Buffering capacity and pH of hydrolysis in the baths with various phosphorous-containing

Электролит № Bath №	pH <sub>0</sub>	pH <sub>г.о.</sub>	Буферная ёмкость β в различных интервалах pH, моль/л Buffering capacity for different pH, mol/l			
			2,0–3,0	3,0–4,0	4,0–5,0	5,0–6,0
1	2,3	6,6	0,092	0,085	0,1005	0,0178
2	2,4	6,2	0,069	0,0752	0,045	0,069

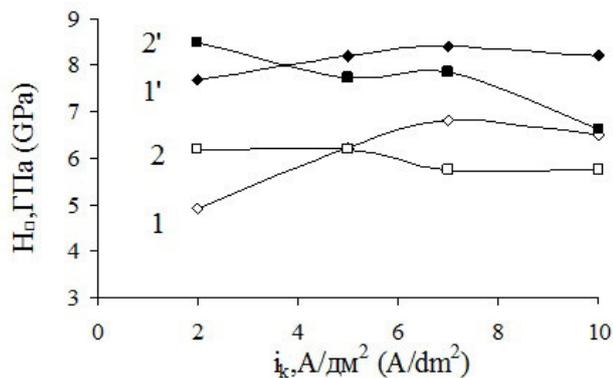


Рис. 4. Зависимость микротвёрдости покрытий Ni-P от  $i_k$  до термообработки (1, 2) и после термообработки (1', 2'), полученных из электролитов: 1 (кр.1, 1'); 2 (кр.2, 2').  
Fig.4. Microhardness of Ni-P coatings prior to (1, 2) and after (1', 2') thermal treatment for baths: №1 (1, 1'); №2 (2, 2')

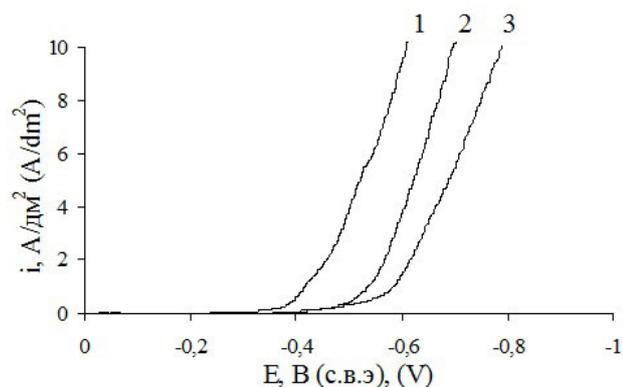


Рис. 5. Суммарные катодные поляризационные кривые в электролитах с различными фосфоросодержащими компонентами, М: 0,05  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (кр.1); 0,05  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (кр. 2); без фосфоросодержащего компонента (кр.3).  
Fig.5. Total cathodic polarization curves for the baths with different phosphorous-containing additives, М: 1. - 0,05  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ; 2. - 0,05  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ; 3. - nothing

Депольаризация катодного процесса связана с эффектом сплавообразования, приводящим к снижению эффективной энергии активации по сравнению с электроосаждением «чистого» никеля.

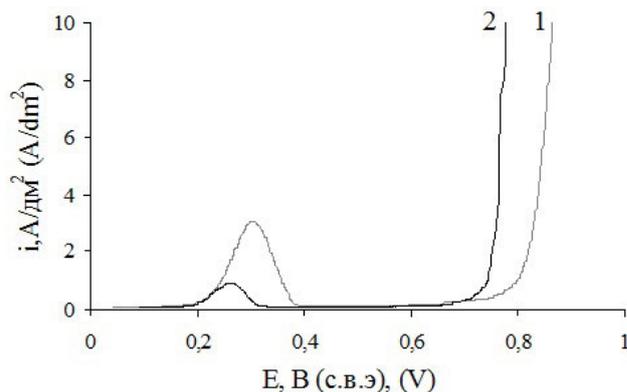


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые растворения никеля в электролите осаждения сплава никель-фосфор с различными фосфоросодержащими компонентами М: 0,05  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  (кр.1); 0,05  $\text{H}_3\text{PO}_3$  (кр. 2)  
Fig.6. Anodic polarization curves for baths with different phosphorous-containing additives: 1. - 0,05  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ; 2. - 0,05  $\text{H}_3\text{PO}_3$

Природа фосфоросодержащего компонента влияет на анодный процесс (рис. 6). Электролит, содержащий фосфористую кислоту, имеет очень низкие значения тока начала пассивации ( $i_{н.п.}$  0,907  $\text{A}/\text{dm}^2$ ) и полной пассивации ( $i_{п.п.}$  0,091  $\text{A}/\text{dm}^2$ ), согласно данным, приведённым в табл. 2. Растворение Ni анода при  $i_a$  свыше 2  $\text{A}/\text{dm}^2$  проходит при потенциалах питтингообразования (рис. 6, кр.2).

Защитную способность покрытий оценивали методом определения пористости. Покрытия, осаждённые из электролита №2, более пористые, чем покрытия, полученные из электролита №1 (табл.3). Причём, с увеличением катодной плотности тока количество пор увеличивается, что наглядно показано в табл.3.

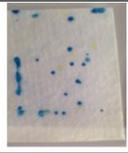
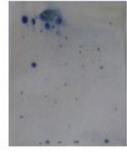
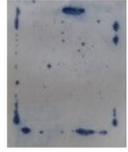
### Выводы

1. Природа исследованных фосфоросодержащих компонентов практически не влияет на буферные свойства электролитов и pH гидроксидообразования.

Таблица 2. Характерные точки анодных поляризационных кривых растворения никеля в электролите осаждения сплава никель-фосфор с различными фосфоросодержащими компонентами  
Table 2. Characteristics points on the anodic polarization curves (see Fig.1)

Компонент Component	Начало пассивации Passivity appears		Полная пассивация Complete passivity		Область потенциалов пассивного состояния Area of potentials of passive state $\Delta E_{\text{пас.сост.}}$ , В
	$i_{н.п.}$ , $\text{A}/\text{dm}^2$	$E_{н.п.}$ , В (с.в.э.)	$i_{п.п.}$ , $\text{A}/\text{dm}^2$	$E_{п.п.}$ , В (с.в.э.)	
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,03	0,309	0,144	0,387	0,382
$\text{H}_3\text{PO}_3$	0,907	0,259	0,091	0,326	0,225

Таблица 3. Защитная способность покрытий (метод Уокера)  
Table 3. Protective power of coating (Walker's method)

Компонент Component	Плотность тока осаждения, А/дм <sup>2</sup> C.D., A/dm <sup>2</sup>			
	2	5	7	10
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>				
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O				

2. Электролиты с гипофосфитом натрия характеризуются более высоким выходом по току и содержанием фосфора в покрытии.

3. Сплав никель-фосфор в изученных условиях электроосаждения имеет повышенную микротвёрдость независимо от природы фосфоросодержащего компонента.

4. Введение как гипофосфита натрия, так и фосфористой кислоты вызывает деполяризацию катодного процесса, причём в большей степени в присутствии гипофосфита натрия.

### Литература References

1. B. P. Daly, F. J. Barry. Electrochemical nickel-phosphorus alloy formation// International Materials Reviews. Vol. 48. №5. 2003. P. 326-338.
2. Narayan, R., Mungole, M. N. Electrodeposition of Ni-P Alloy Coatings// Surface Technology, Vol. 24, No. 3. pp. 233-239.
3. Kurowski, A., Schultze, J.W. and Staikov, G. Initial Stages of Ni-P Electrodeposition// Growth Morphology and Composition of Deposits. Electrochemistry Communications. Vol. 4, No. 7, 2002. pp. 565-569.
4. Xuetao Yuan, Dongbai Sun a,b, Hongying Yu a, Huimin Meng. Structure and mechanical properties of Ni-P electrodeposited coatings// Applied Surface Science. 255. 2009. pp. 3613-3617.
5. С. С. Перевозников, С. К. Позняк, Л. С. Цыбульская, В. А. Кукаренко, А. Г. Кононов. Структура, механические свойства и электрохимическое поведение электроосажденных сплавов Ni-P// Свиридовские чтения: сб. ст. Вып. 8. Минск. 2012. С.123-130.
6. S.S.Perevoznikov, S.K.Poznyak, L.S.Tsybul'skaya, V.A. Kukarenko, A.G.Kononov. Structure,

Mechanical and Electrical Characteristics of Ni-P Electrodeposited Layers. Sviridov's talks. Iss. 8, Minsk, 2012. P. 123-130.

6. Вахидов Р.С., Бакиров М.Н. Структура и поверхностная активность некоторых оксианионов // Сб.: Физико-химическое исследование фосфатов. Тез. докл. IV Всес.конф., Минск. 1976. С. 52-54.

Vakhidov R.S., Bakirov M.N. Structure and Surface Activity of Some Oxy-anions. Physico-chemical Study of Phosphates. Proc.IV International Conference, Minsk, 1976. P.52-54.

### Сведения об авторах

**Бояринцева Анастасия Александровна** – магистр, кафедра Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов (ТНВиЭП), РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.

**Логинова Ольга Юрьевна** – аспирант.

**Макеев Владимир Сергеевич** – студент.

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

### Information about authors

**Boyarintseva A.A.** – Master Sci.; Department of Technology of inorganic substances and electrochemical processes; Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; 125047 Moscow, Miusskaya sq., 9.

**Loginova O.Yu.** – Post graduate student.

**Makeev V.S.** – student

**Tsupak T.E.** – professor, Doc. of Sci.; tsupak@mail.ru

УДК 621.357.7

## **Повышение производительности процесса химического никелирования**

**Скопинцев В.Д., Моргунов А.В., Винокуров Е.Г.,  
Невмятуллина Х.А.**

**Ключевые слова:** бестоковое осаждение, химическое никелирование, сплав никель-медь-фосфор, скорость осаждения, производительность.

Предложено для оценки эффективности химического никелирования использовать величину производительности процесса, т.е. объем или массу покрытия, полученного из определенного объема раствора в единицу времени. Рассмотрено влияние pH, температуры, плотности загрузки и продолжительности обработки на скорость и производительность глицинатно-малонатного раствора для осаждения никель-фосфорных покрытий, легированных медью. Показано, что увеличение плотности загрузки позволяет компенсировать снижение скорости осаждения и существенно увеличить производительность процесса. При этом снижаются время, необходимое для выполнения программы по нанесению покрытий, и удельные расходы реактивов на осаждение и энергии на нагрев раствора. Благодаря увеличенной плотности загрузки производительность химического никелирования сложно профилированных деталей существенно выше, чем гальванического никелирования.

## **How to Increase the Productivity of Electroless Nickel Plating Process**

**Scopintsev V.D., Morgunov A.V., Vinokurov E.G.,  
Nevmyatullina Kh.A.**

**Key words:** electroless plating, nickel plating, Ni-Cu-P-alloy, deposition rate, productivity.

Efficiency of electroless nickel plating was proposed to be evaluated on the basis of its productivity, i.e. of volume of mass of plate on the surface of plated parts per unit volume of plating solution per unit time. This value is equal to the product of the plating rate and the unit charge. Glycinate-malonate bath was shown have maximum deposition rate at pH 7 (Fig.1). At long plating time deposition rate is reducing (Fig.2). due to the consumption the components of the bath, while hypophosphite concentration is reducing faster than that of nickel (Fig.3). At higher loads (Fig.4) plating time is reducing also (Fig.4), but productivity of the process is increasing. This allows to perform the process at lower temperatures (Fig.5, curves 1-4). At higher nickel deposition rates (increasing charge, plating time) productivity is reducing. Therefore periodic or continuous replenishment is necessary. In plating parts of complex shape electroless process has higher productivity than electroplating (Fig.7).

### Введение

Химическое осаждение покрытий сплавом никель-фосфор (химическое никелирование) находит все большее распространение в различных областях промышленности благодаря равномерности толщины покрытий, получаемых на сложно профилированных поверхностях, возможности металлизации неэлектропроводных материалов и улучшенными по сравнению с гальваническим никелированием антикоррозионными свойствами и износостойкостью [1]. Показано, что использование глицинатно-малонатных растворов и комбинации ионов  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  позволяет получать никель-фосфорные покрытия, легированные медью (0,5 – 2% мас.), с улучшенными функциональными характеристиками [2,3]. Разработанные растворы устойчивы при длительном использовании и обеспечивают скорость осаждения покрытий, повышенную по сравнению с другими растворами химического никелирования и близкую к гальваническому никелированию.

Основной характеристикой эффективности растворов химического никелирования считается скорость осаждения. Однако скорость осаждения не является постоянной величиной и зависит не только от условий осаждения (рН, температуры, плотности загрузки), но и от изменяющегося в ходе процесса состава раствора, снижаясь в процессе нанесения покрытий вследствие быстрого расходования основных компонентов – ионов никеля и гипохлорита. В связи с этим возникают сложности при сопоставлении результатов различных исследователей.

Представляется более корректным использовать для оценки эффективности химического никелирования величину производительности процесса, т.е. объем или массу покрытия, полученного из определенного объема раствора в единицу времени. Она может измеряться в  $г/л \cdot ч$  или  $мкм \cdot м^2/л \cdot ч$ ; в последнем случае производительность представляет собой произведение скорости осаждения покрытий ( $мкм/ч$ ) на плотность загрузки деталей в раствор ( $м^2/л$ ).

Целью настоящего исследования являлось определение условий химического никелирования, обеспечивающих повышение скорости осаждения и производительности процесса и сравнение эффективности химического и гальванического никелирования.

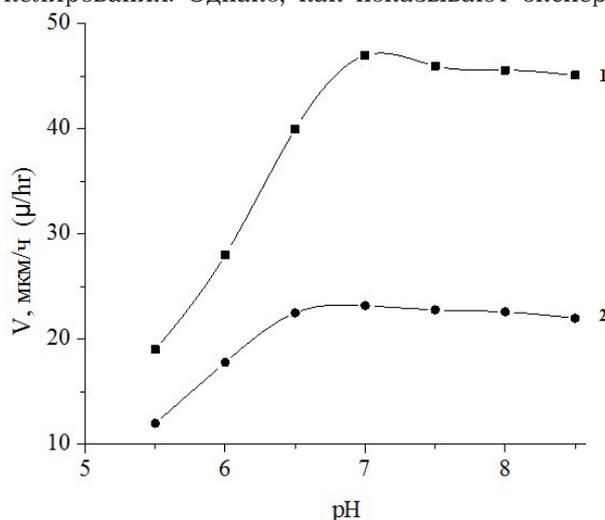
### Методическая часть

Покрытия осаждали в термостатированной ячейке на образцы из углеродистой стали (03кп, 08пс) после стандартной подготовки (химическое щелочное обезжиривание, активация в 3М HCl). Осаждение проводили в растворе, содержащем (моль/л): сульфат никеля – 0,12, гипохлорит натрия – 0,37, глицин – 0,2, малоновая кислота – 0,18, фосфорная кислота – 0,2, ацетат свинца –  $8 \cdot 10^{-6}$ , сульфат меди – 0,0012 [4,5].

Кислотность раствора контролировали с помощью иономера Экотест-120. Скорость осаждения покрытий определяли по привесу образца с учетом средней плотности покрытий, равной  $8 г/см^3$ . Для определения фосфора, свинца и меди в полученных покрытиях их растворяли в концентрированной  $HNO_3$ , затем использовали спектрофотометрию (прибор СФ-46) и атомно-абсорбционный метод (прибор «Квант-2А»). Содержание никеля в растворе определяли комплексонометрическим титрованием [6], гипохлорита – потенциометрическим титрованием [7].

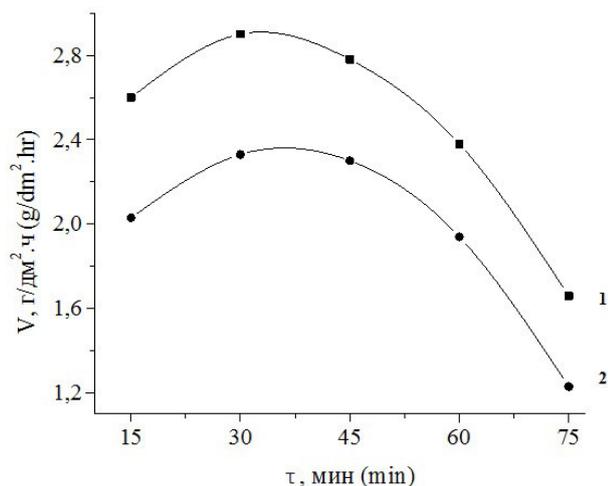
### Экспериментальные результаты и их обсуждение

На образование комплексов никеля в растворе и соответственно на скорость осаждения покрытий существенное влияние оказывает величина рН. Обычно применяют либо слабокислые, либо слабощелочные растворы химического никелирования. Однако, как показывают экспери-



**Рис. 1.** Влияние рН на скорость осаждения Ni-P-Cu покрытий: 1. – температура 90°, плотность загрузки 0,32  $дм^2/л$ , продолжительность 15 мин; 2. – температура 80°, плотность загрузки 1  $дм^2/л$ , продолжительность 30 мин.

**Fig. 1.** Deposition rate vs pH: 1. - at temperature 90°, download density 0,32  $дм^2/л$ , time 15 min; 2. - at temperature 80°, download density 1  $дм^2/л$ , time 30 min



**Рис. 2.** Влияние продолжительности осаждения на скорость осаждения Ni-P-Cu покрытий: 1. – температура 90°C, pH 7, плотность загрузки 2,56 дм<sup>2</sup>/л, 2. – температура 84°C, pH 6,2, плотность загрузки 0,64 дм<sup>2</sup>/л

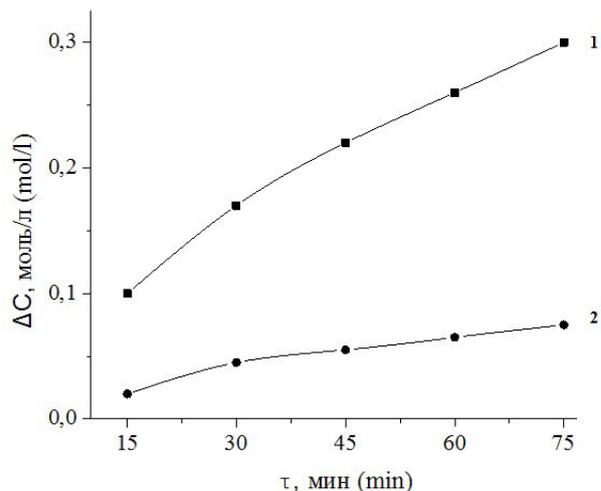
**Fig. 2.** Deposition rate vs deposition time: 1ю - at temperature 90°, download density 2,56 dm<sup>2</sup>/l, pH 7; 2. - at temperature 84°, download density 0,64 dm<sup>2</sup>/l, pH 6,2

менты, наибольшую скорость осаждения покрытий из глицинатно-малонатного раствора можно получить в средах, близких к нейтральной (рис. 1). По-видимому, в таких средах в максимальной степени тормозится выделение водорода, что повышает выход никеля в расчете на израсходованный гипофосфит. В щелочной среде образуются более прочные ди- и триглицинатные комплексы никеля, что затрудняет их разряд и снижает скорость осаждения покрытий.

Поскольку при окислении гипофосфита происходит подкисление раствора, вызывающее снижение скорости осаждения, необходимо введение в нейтральный глицинатно-малонатный раствор буферных добавок. Как было показано ранее [5], эффективным буфером для такого раствора является фосфатный. В отличие от других буферных добавок, работающих в нейтральной среде, он не только обеспечивает поддержание оптимального значения pH, но и не оказывает негативного влияния на процесс осаждения покрытий.

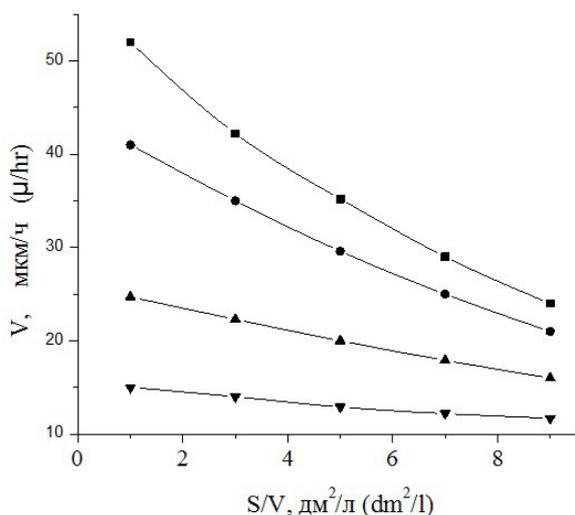
Необходимо отметить, что глицинатно-малонатный раствор с комбинацией ионов Pb<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup> в качестве стабилизатора и активатора стабилен даже при высоких температурах и плотностях загрузки, что позволяет использовать его в течение длительного времени для эффективного осаждения покрытий и сокращает удельный расход реактивов на получение покрытий.

Однако скорость осаждения не остается постоянной в процессе обработки и начинает



**Рис. 3.** Расход гипофосфита натрия (1) и сульфата никеля (2) в процессе осаждения Ni-P-Cu покрытия. pH 7, температура 90°C, плотность загрузки 2,56 дм<sup>2</sup>/л

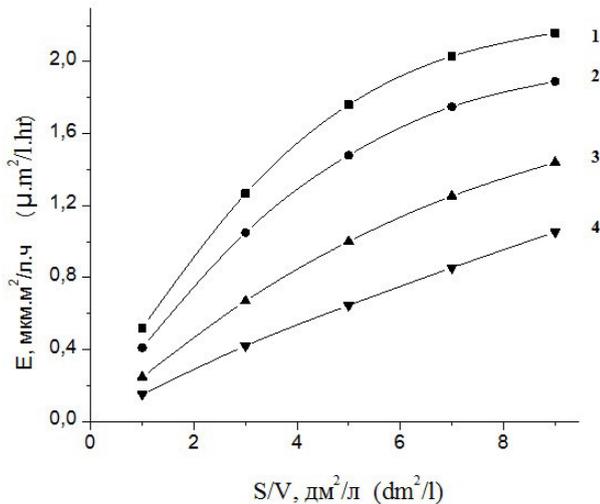
**Fig. 3.** Consumption of hypophosphite (1) and nickel (2) during the deposition of Ni-P-Cu coating. pH 7, 90°C, download density 2,56 dm<sup>2</sup>/l



**Рис. 4.** Влияние плотности загрузки на скорость осаждения покрытий Ni-P-Cu при температурах: 1. - 95°, 2. - 90°, 3. - 80°, 4. - 70°. Продолжительность 30 мин, pH 7

**Fig. 4.** Deposition rate vs download density at different temperatures: 1. - 95°, 2. - 90°, 3. - 80°, 4. - 70°; plating time 30 min, pH 7

уменьшаться уже через 15 – 30 минут. При этом, чем интенсивнее извлечение никеля из раствора, тем быстрее проявляется эта тенденция (рис. 2). Поскольку скорость снижения концентрации гипофосфита выше, чем никеля (рис. 3), это ведет к нарушению оптимального соотношения между основными компонентами раствора, снижению скорости осаждения и изменению состава покрытия (оно обедняется фосфором – на 1-2% и медью – на 0,5-1%). При интенсивном извлечении металла из раствора через 0,5 часа обработки концентрация



**Рис. 5.** Влияние плотности загрузки на производительность процесса осаждения покрытий Ni-P-Cu при температурах: 1. - 95°, 2. - 90°, 3. - 80°, 4. - 70°. Продолжительность 30 мин, pH 7

**Fig. 5.** Productivity of Ni-P-Cu deposition process vs download density at different temperatures: 1. - 95°, 2. - 90°, 3. - 80°, 4. - 70°; plating time 30 min, pH 7

никеля снижается на треть, а гипофосфита – почти вдвое. Поэтому высокой производительности процесса химического никелирования можно добиться только при периодическом или непрерывном корректировании состава раствора по расходуемым компонентам.

Существенное влияние на скорость осаждения покрытий оказывают температура и плотность загрузки (рис. 4). Высокой скорости осаждения, сопоставимой с показателями гальванического никелирования, можно достичь только в растворе, работающем при температурах 90 – 96°C. Увеличение площади одновременной загрузки деталей в раствор также заметно уменьшает скорость осаждения.

Однако расчет производительности процесса показывает, что снижение скорости при увеличении плотности загрузки полностью компенсируется увеличением площади покрываемой поверхности (рис. 5). Так, при температуре 90°C увеличение плотности загрузки с 1 до 9 дм²/л при снижении скорости примерно в 2 раза увеличивает производительность в 4,5 раза без дополнительных затрат. При этом содержание фосфора и меди в покрытии при увеличении плотности загрузки в указанном интервале меняется незначительно; в тех же условиях за 45 мин содержание фосфора увеличивается с 8,7 до 9,3%, а содержание меди снижается с 1,7 до 1,4%. Таким образом, покрытия, получаемые в условиях высоких одновременных загрузок, по составу, внешнему ви-

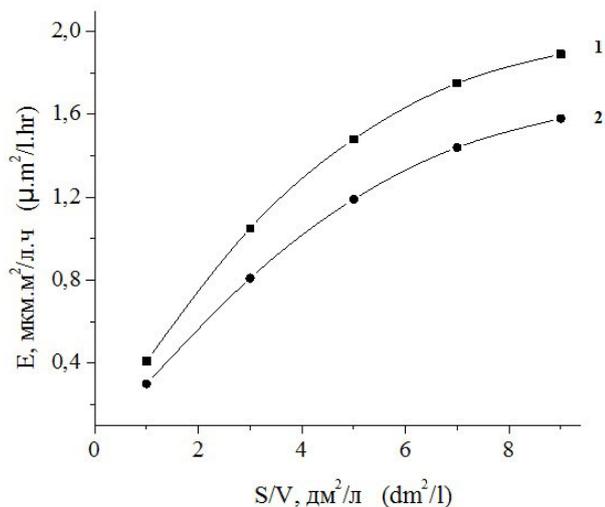
ду и свойствам не отличаются от покрытий, получаемых в условиях традиционно рекомендуемых плотностей загрузки (1 – 2 дм²/л).

Увеличение плотности загрузки позволяет использовать раствор при пониженной температуре, что снижает расход энергии на его нагрев. При плотности загрузки 5 дм²/л производительность при 70°C (0,645 мкм·м²/л·ч) превышает производительность при плотности загрузки 1 дм²/л и температуре 96°C (0,52 мкм·м²/л·ч). Кроме того, повышение производительности позволяет сэкономить время обработки, необходимое для выполнения производственной программы, что также способствует снижению энергозатрат. Возможность снижения рабочей температуры раствора химического никелирования позволяет снизить энергопотребление до величин, сопоставимых с энергозатратами при гальваническом никелировании.

Следует заметить, что снижение рабочей температуры до 70–80°C мало влияет на состав получаемых покрытий (содержание фосфора снижается на 0,3 – 0,5%мас., меди – на 0,1 – 0,2 %мас.) и не изменяет их свойства. Однако дальнейшее понижение температуры резко уменьшает содержание фосфора и меди в покрытии.

Зависимость производительности процесса химического никелирования от плотности загрузки проявляет тенденцию к образованию максимума, который наиболее отчетливо проявляется в более горячих растворах. По-видимому, таким образом сказывается увеличение интенсивности извлечения никеля из раствора, что приводит как к снижению концентраций основных компонентов, так и к нарушению их оптимального соотношения. На это указывает и снижение производительности при увеличении продолжительности обработки (рис. 6). Очевидно, применение высоких плотностей загрузки требует более частой корректировки состава раствора по мере его использования, причем чем интенсивнее расходуются ионы никеля и гипохлорита, тем чаще необходимо компенсировать их убыль. Наиболее эффективным способом сохранения оптимального состава раствора, скорости осаждения и производительности процесса представляется непрерывное корректирование.

Отмеченные закономерности по положительному влиянию плотности загрузки на производительность процесса химического никелирования проявляются и в более разбавленных по никелю и гипохлориту растворах, и при пониженных значениях pH. При этом максимально до-



**Рис. 6.** Влияние плотности загрузки на производительность процесса осаждения покрытий Ni-P-Cu: 1. – продолжительность 30 мин; 2. – продолжительность 60 мин. Температура 90°, pH 7

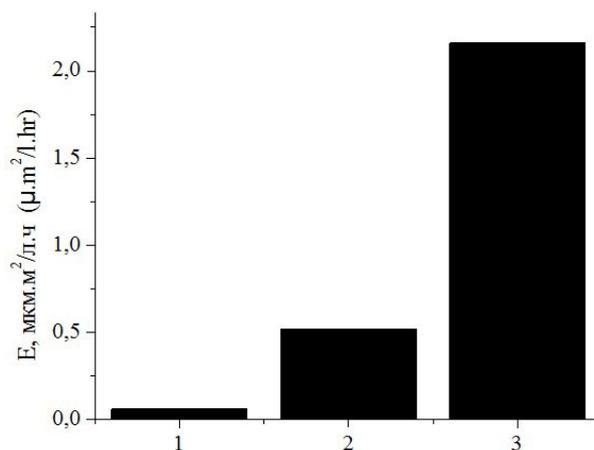
**Fig. 6.** Productivity of Ni-P-Cu deposition vs download density: 1. – at 30 min; 2. – at 60 min. Temperature 90°, pH 7

пустимая плотность загрузки несколько снижается (до 5–7  $\text{dm}^2/\text{l}$ ).

Возможность существенного повышения единовременной загрузки деталей в раствор химического никелирования позволяет компенсировать разницу в скоростях осаждения гальванических и химических никелевых покрытий. Наиболее скоростные растворы химического никелирования имеют скорость 30 – 50  $\mu\text{m}/\text{ч}$ , тогда как блестящее гальваническое никелирование позволяет осаждать 1  $\mu\text{m}$  покрытия в минуту. Однако гальваническое никелирование деталей даже простой конфигурации возможно при плотности загрузки не более 0,3 – 0,5  $\text{dm}^2/\text{l}$ , а при нанесении покрытия на более сложные формы плотность загрузки не превысит 0,05 – 0,1  $\text{dm}^2/\text{l}$ , тогда как для химического процесса рабочая плотность загрузки может составить 5 – 10  $\text{dm}^2/\text{l}$ . Поэтому можно получить производительность процесса химического никелирования значительно более высокую, чем при использовании гальванического никелирования (рис. 7). Таким образом, при нанесении покрытий на детали сложной конфигурации можно достичь производительности химического осаждения в 4 – 20 раз большей, чем гальванического никелирования.

### Выводы

1. Наибольшая скорость осаждения из глицинатно-малонатного раствора для осажде-



**Рис. 7.** Производительность процесса нанесения покрытий на детали сложной конфигурации: 1. – блестящее гальваническое никелирование; 2, 3. – химическое никелирование при плотности загрузки 1  $\text{dm}^2/\text{l}$  и 9  $\text{dm}^2/\text{l}$  соответственно ( $t$  95°C, разработанный раствор)

**Fig. 7.** Productivity of plating process of shaped parts: 1. – bright nickel plating; 2. – electroless nickel plating at a density of download 1  $\text{dm}^2/\text{l}$ ; 3. – electroless nickel plating at a density of download 9  $\text{dm}^2/\text{l}$ ; 95°C, the developed solution

ния никель-фосфорных покрытий, легированных медью, достигается при pH 6,5–8, температуре 90–96°C и продолжительности обработки не более 30 мин.

2. Увеличение плотности загрузки полностью компенсирует снижение скорости осаждения и повышает производительность процесса химического никелирования без дополнительных затрат.

3. Допустимая плотность загрузки растворов, работающих при повышенных температурах, достигает 7 – 10  $\text{dm}^2/\text{l}$ , и увеличивается при снижении рабочей температуры.

4. Повышение производительности процесса за счет увеличения единовременной загрузки деталей в раствор способствует снижению удельных затрат энергии и реактивов.

5. Использование повышенных плотностей загрузки позволяет достичь производительности химического осаждения покрытий на детали сложной конфигурации в 4 – 20 раз большей, чем гальванического никелирования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания.*

**Литература**

**References**

1. Горбунова К.М., Иванов М.В. Химические методы осаждения металлов (химическое никелирование и кобальтирование). // В кн.: Гальванотехника / Под ред. А.М. Гинберга. – М.: Металлургия. 1987. – С.365-401.  
Gorbunova K.M., Ivanov M.V. Electroless Plating (Nickel and Cobalt). М.: Metallurgy. 1987. P.365-401.
2. Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Осаждение химических никель-медь-фосфорных покрытий с пониженным содержанием меди // Гальванотехника и обработка поверхности, 2008, том XVI, №3. – С.30-34.  
Morgunov A.V., Skopintsev V.D. Deposition of Electroless Nickel-Copper-Phosphorus Coatings with Lower Copper Content. // Electroplating and Surface Treatment, 2008, V. XVI, № 3. P.30-34.
3. Бабяк С.И., Евграфов В.А., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Физико-механические и коррозионные свойства химических никель-медь-фосфорных покрытий // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2009. – Т. XVII, №1. – С.31-37.  
Babjak S.I., Evgrafov V.A., Morgunov A.V., Skopintsev V.D. Physico-Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Electroless Nickel-Copper-Phosphorus-Coatings. // Electroplating and Surface Treatment – 2009. – V. XVII, №1. – P.31-37.
4. Гокжаев М.Б., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д. Оптимизация состава раствора для получения химических никель-медь-фосфорных покрытий // Неорганические материалы. – 2008, №12. – С.1461-1463.  
Gokzhaev M.B., Morgunov A.V., Skopintsev V.D. Optimizing of Solution Composition for Electroless Ni-Cu-F-Coatings. // Inorganic materials. 2008, №12, P. 1461-1463.
5. Винокуров Е.Г., Моргунов А.В., Жигунов Ф.Н., Скопинцев В.Д. Осаждение химических покрытий никель-фосфор и никель-фосфор-медь из глицинатных растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2015, т. XXIII, №3. – С.40-46.  
Vinokurov E.G., Morgunov A.V., Zhigunov F.N., Skopintsev V.D. Effect of Temperature on the Kinetics of Electroless Nickel Plating from Glycinate Solutions. // Electroplating and Surface Treatment. V. XXIII, №3. – P.40 – 46.

6. Котик Ф.И. Ускоренный контроль электролитов, растворов и расплавов. // М. – Машиностроение. – 1978. – С. 102.

Kotik F.I. Acceleration Control of Baths and Melts. М.: Mashinostroenie. 1978. P.102.

7. Норкус П.К., Маркьявичене Р.М. Раздельное титриметрическое определение гипофосфита и фосфита // Журнал аналитической химии. – 1967, т.22, №10 – С.1527 – 1530.

Norkus P.K., Markyavichene R.M. Separate Titrimetric Determination of Hypophosphite and Phosphite. J.Analytical Chemistry. 1967. V.22, №10, P.1527-1530.

**Сведения об авторах**

**Скопинцев Владимир Дмитриевич** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник; главный специалист, Научно-образовательный центр перспективных материалов и технологий РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9: scopintsev@yandex.ru

**Моргунов Андрей Владимирович** – ассистент, кафедра физической, коллоидной и органической химии РГАУ-ТСХА им. К.А. Тимирязева, Москва, 127550, ул. Тимирязевская, 49.

**Винокуров Евгений Геннадьевич** – доктор химических наук, профессор, руководитель, Научно-образовательный центр перспективных материалов и технологий РХТУ им. Д.И. Менделеева; vin@muctr.ru

**Невмятуллина Хадия А.** – кандидат технических наук, научный сотрудник.

**Information about authors**

**Scopintsev V.D.** – Cand. Sci., senior researcher, head specialist, Educational Centre of Perspective Materials and Technologies at Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miusskaya Sq., 9. scopintsev@yandex.ru

**Morgunov A.V.** – ass., Agricultural State University of Russia; 127550, Moscow, Timiryazevskaya Str., 49.

**Vinokurov E.G.** – professor, Doc. Sci., The Head of Educational Centre of Perspective Materials and Technologies at Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, vin@muctr.ru

**Nevmyatullina Kh.A.** - Cand.Sci., research scientist.

УДК 54.084

## **Электроосаждение цинка из кислого лактатного электролита с использованием униполярного гальваностатического режима импульсного электролиза**

**Кирикова Д.И., Киреева С.Н., Киреев С.Ю.,  
Перельгин Ю.П.**

**Ключевые слова:** цинк, молочная кислота, импульсный электролиз, гальванические покрытия, гальваностатические импульсы тока.

Исследовано электроосаждение покрытий цинком из малотоксичного электролита с добавкой молочной кислоты с использованием униполярного гальваностатического импульсного тока прямоугольной формы (Рис. 1). Исследованы зависимость катодного выхода по току, скорости процесса электроосаждения, качества формируемых покрытий: как от основных параметров импульсного тока (амплитудное значение плотности тока в импульсе (рис. 3); частота импульсного тока; скважность (рис. 4)), так и от состава электролита (концентрация ионов цинка (рис. 5); соотношение концентрации цинка и молочной кислоты (рис. 6); pH электролита (рис. 7); температура).

Установлено, что предлагаемый режим электролиза позволяет повысить скорость осаждения покрытий в 1,6 раза по сравнению со стационарным электролизом без ухудшения качества покрытий.

## **Electrodeposition of Zinc from Acid Lactate Bath Using Unipolar Galvanostatic Pulses**

**Kirikova D.I., Kireeva S.N., Kireev S.Yu., Perelygin Yu.P.**

**Key words:** zinc, lactic acid, pulsing current, electrocoatings, galvanostatic pulses.

Electrodeposition of zinc from non-toxic bath with addition of lactic acid was studied using rectangular pulses of cathodic current (Fig.1). Effects of pulses amplitude, frequency, zinc concentration, zinc/lactic acid concentration ratio, pH and temperature on current efficiency, deposition rate and coatings quality was studied (Figs. 3-7).

Operating conditions proposed allow to obtain of good quality at the rate increased by 1,6 times.

### Введение

В настоящее время в промышленности используется достаточно большое количество электролитов для формирования гальванических покрытий цинком [1-3]. Высокая потребность данных покрытий способствует совершенствованию существующих и разработке новых электролитов и режимов электролиза, отличающихся высокой производительностью и меньшей экологической опасностью [4-6].

С другой стороны, повысить производительность процесса и качество формируемых покрытий можно используя нестационарные режимы электролиза [7-9]. Причем, наилучших результатов можно добиться, если рассматривать электрохимическую систему, включающую электролизер и источник тока, как единое целое [10].

Цель настоящей работы: исследовать влияние основных параметров униполярного гальваностатического импульсного тока и состава электролита на выход по току, качество и скорость формирования гальванических покрытий цинком из малотоксичного кислого лактатного электролита.

### Методическая часть

Определение режима электролиза проводили в прямоугольной термостатируемой ячейке емкостью 0,4 л с применением в качестве катода медных (М00) пластин площадью  $4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$  и графитовых анодов плоской формы. Подготовка электродов проводилась в соответствии с требованиями [1]. Выработка электролита по ионам металла не превышала 5%. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду

и реагенты марки «ч» или «хч». рН раствора измеряли лабораторным рН-метром-иономером И-160 с точностью до 0,01 единиц, корректировку данного параметра производили концентрированным раствором соляной кислоты или раствором гидроксида натрия.

В качестве источника поляризующих импульсов тока использовали генератор импульсов Г5-60, подключенный к ячейке последовательно с нагрузкой, имеющей постоянное электрическое сопротивление, равное 50 Ом [8, 11]. Данная схема, а также формы тока и напряжения (рис. 1) позволяют утверждать о том, что в работе проводились исследования влияния параметров униполярных гальваностатических импульсов прямоугольной формы.

Катодный выход по току цинка определяли гравиметрически, используя аналитические весы AND HR-200. Определение массы образцов осуществляли с точностью до 0,0001 г. Количество электричества ( $Q$ ), пропущенное через систему, рассчитывали по формуле [11]:

$$Q = \frac{I_{имп} \cdot \tau_u}{T} \cdot \tau_{эл-за} = \frac{I_{имп}}{S} \cdot \tau_{эл-за},$$

где  $I_{имп}$  - сила тока в импульсе, рассчитывается через падение напряжения, измеренное осциллографически на добавочном резисторе  $R_1$  (рис. 2), А;  $\tau_u$  - длительность импульса тока, с;  $T$  - длительность периода, с;  $\tau_{эл-за}$  - время электролиза, с;  $S$  - скважность импульсного тока.

### Экспериментальная часть

Исследование влияния основных параметров импульсного тока прямоугольной формы проводили в электролите следующего состава [6]: оксид цинка (в пересчете на металл) - 15 г/л.

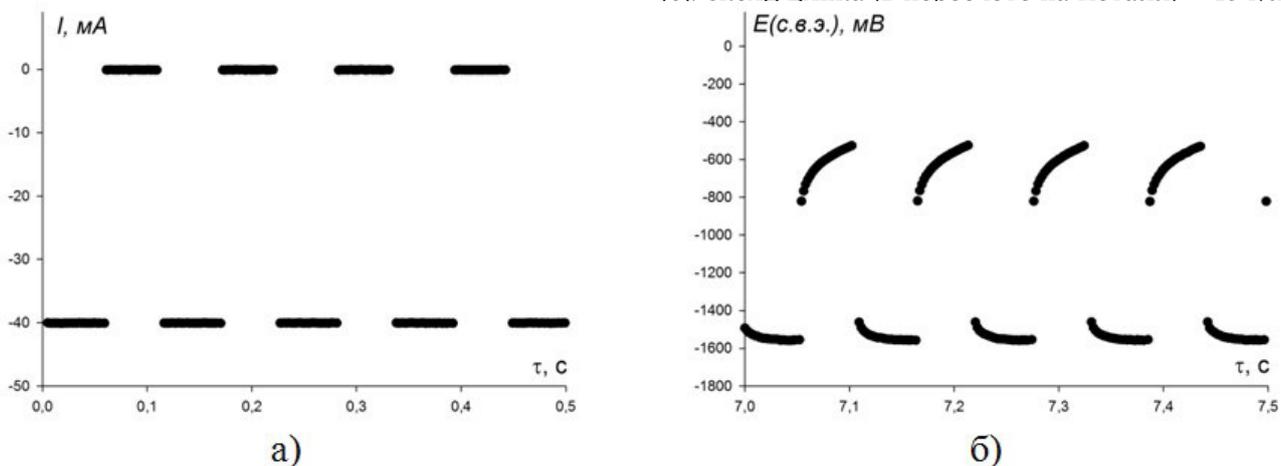
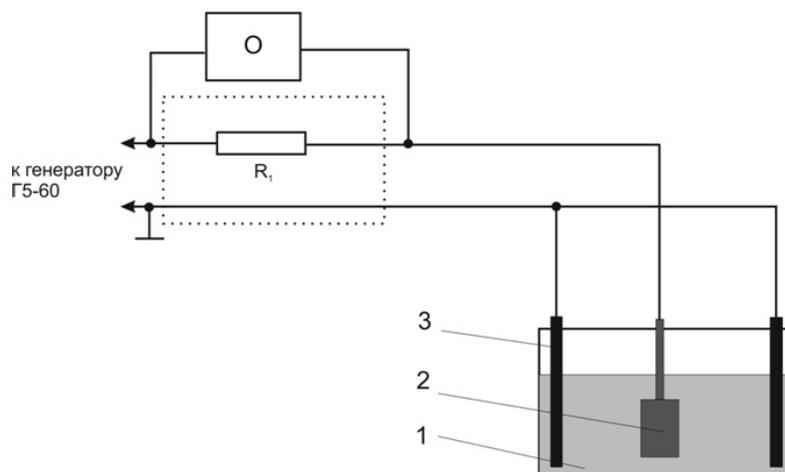


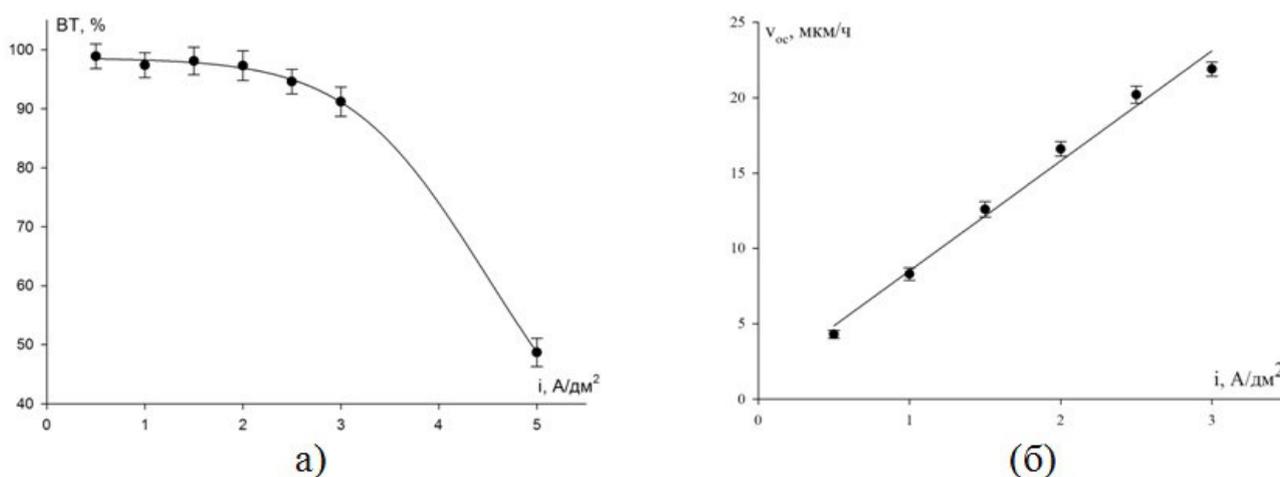
Рис. 1. Зависимости силы тока (а) и потенциала рабочего электрода (б) от времени при использовании униполярных гальваностатических импульсов тока прямоугольной формы

Fig.1. Current (a) and potential (b) changes during the experiments with galvanostatic rectangular pulses



**Рис. 2.** Схема подключения электрохимической ячейки к генератору импульсов тока: 1. – гальваническая ванна с раствором; 2. – рабочий электрод (катод); 3. – вспомогательный электрод (анод); O – осциллограф,  $R_1$  – добавочный резистор сопротивлением 50 Ом)

**Fig.2.** Electric circuit used for the experiments: 1. – electrolytic cell; 2. – cathode; 3. – auxiliary electrode (anode); O – Oscilloscope;  $R_1$  – additional resistor (50 Ohm)



**Рис. 3.** Зависимость выхода по току цинка (а) и скорости осаждения (б) от плотности тока униполярных импульсов прямоугольной формы (длительность импульсов 0,01 с, скважность тока 2,0)

**Fig.3.** Current efficiency (a) and deposition rate (б) of zinc at different current densities in cathodic rectangular pulses ( $t$  0,01 s; duty factor 2,0)

молочная кислота (80% раствор [ГОСТ 490-79]) – 20 мл/л, pH раствора 3. Из данного электролита на постоянном токе осаждаются качественные покрытия цинком со скоростью 4...13 мкм/ч. Рабочая плотность тока в указанном электролите составляет 0,5...1,5 А/дм<sup>2</sup>, выход по току цинка при этом равен 55–65%.

При длительности гальваностатических прямоугольных импульсов 0,01 с и скважности 2,0 повышение плотности тока в импульсе от 0,5 до 2,0 А/дм<sup>2</sup> практически не влияет на катодный выход по току цинка. Дальнейшее увеличение плотности тока до 5,0 А/дм<sup>2</sup> снижает выход по току с 98 до 49% и приводит к ухудшению качества покрытий

(рис. 3а). При плотности тока в импульсе 3,0...3,5 А/дм<sup>2</sup> на поверхности образца наблюдается образование дендритов.

Скорость процесса осаждения покрытий ( $v_{oc}$ ) линейно возрастает с повышением плотности тока (рис. 3 б) и в диапазоне 0,5...3,0 А/дм<sup>2</sup> данная зависимость описывается уравнением вида (коэффициент корреляции 0,99):

$$v_{oc} = 1,2 + 7,3i$$

Светлые, равномерные, мелкокристаллические покрытия цинком осаждаются в диапазоне плотностей тока 1,0...2,5 А/дм<sup>2</sup>.

Влияние частоты импульсного тока ( $f$ ) (скважность 2) на выход по току, скорость осаж-

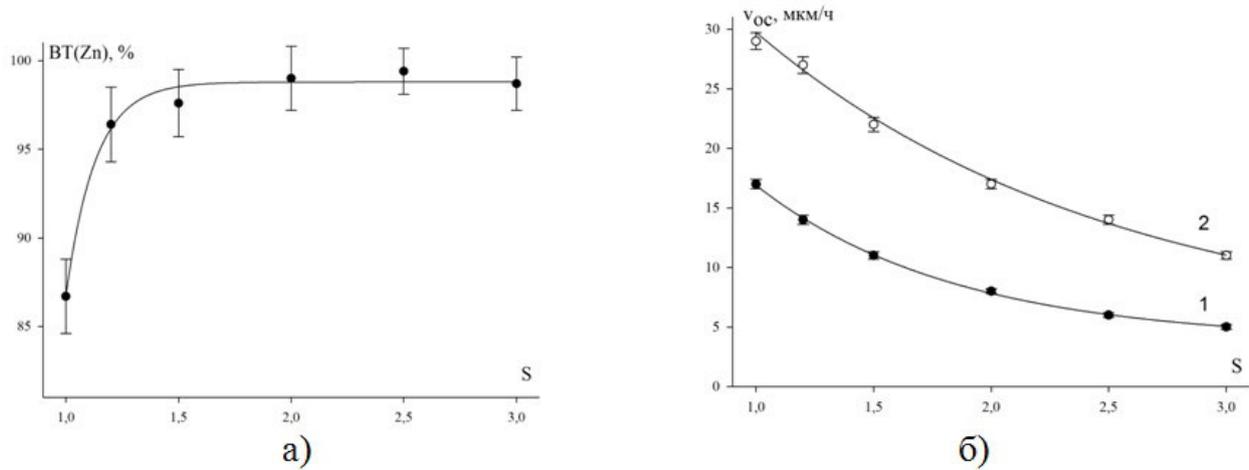


Рис. 4. Зависимости выхода по току (а) и скорости осаждения покрытий цинком (б) от скважности импульсного тока при плотности тока в импульсе  $2,0 \text{ А/дм}^2$  (кривая 1) и  $1,0 \text{ А/дм}^2$  (кривая 2)

Fig.4. Effect of duty factor on current efficiency (a) and deposition rate (б); pulsing current  $2 \text{ А/дм}^2$  (curve 1) and  $1 \text{ А/дм}^2$  (curve 2)

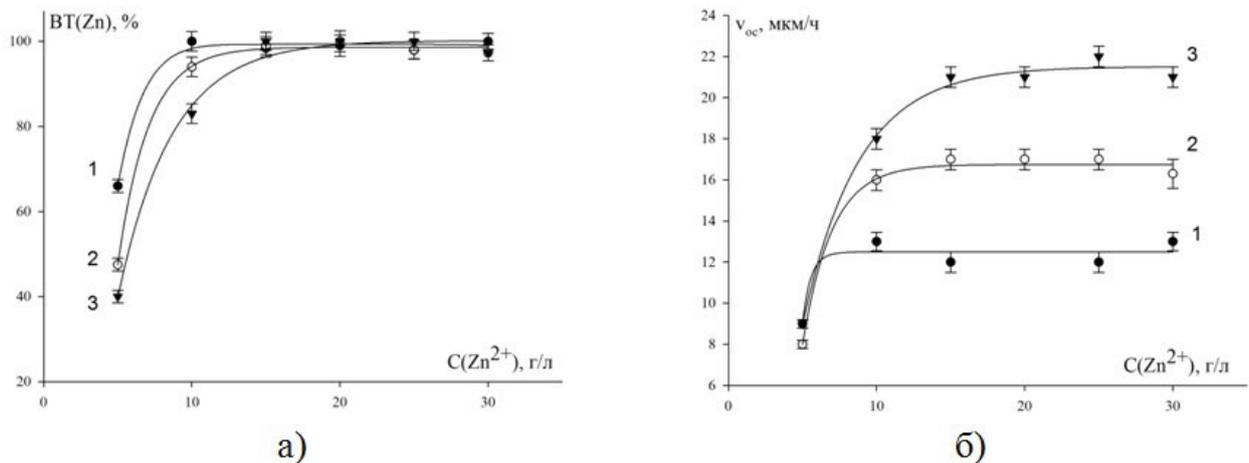


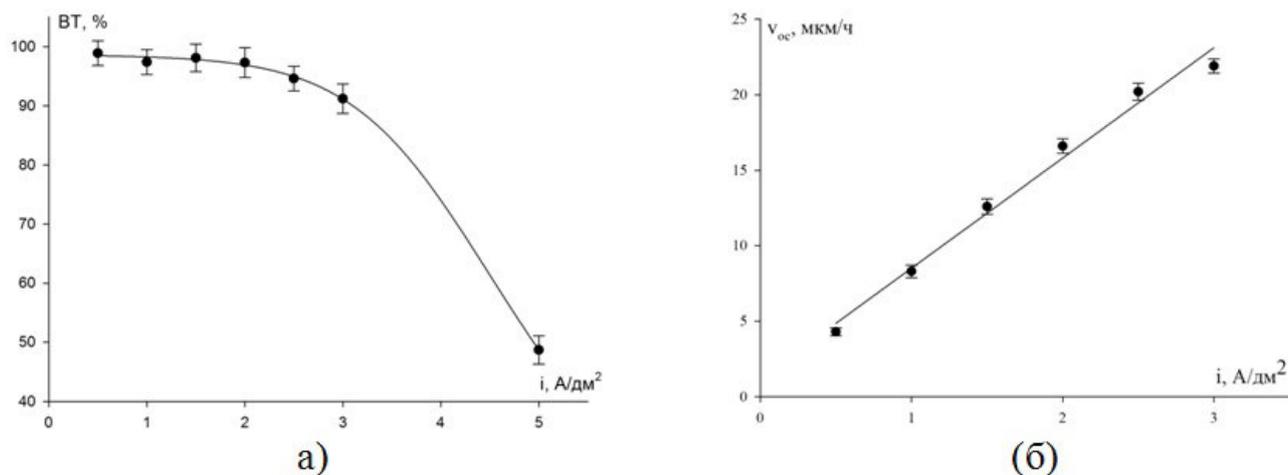
Рис. 5. Зависимость выхода по току цинка (а) и скорости осаждения покрытий (б) от концентрации ионов цинка в электролите при плотности тока в импульсе  $1,5 \text{ А/дм}^2$  (кривая 1),  $2,0 \text{ А/дм}^2$  (кривая 2),  $2,5 \text{ А/дм}^2$  (кривая 3)

Fig.5. Effect of zinc concentration in the bath on current efficiency (a) and deposition rate (б) at c.d.  $1,5 \text{ А/дм}^2$  (curve 1);  $2,0 \text{ А/дм}^2$  (curve 2);  $2,5 \text{ А/дм}^2$  (curve 3)

дения и качество покрытий цинком исследовали при значениях плотности тока в импульсе  $1,0$  и  $2,0 \text{ А/дм}^2$ . При плотности тока в импульсе  $1,0 \text{ А/дм}^2$  повышение частоты тока от  $10$  до  $500 \text{ Гц}$  приводит к незначительному снижению выхода по току цинка от  $97...98\%$  до  $95\%$ , что связано с увеличением доли тока, затраченной на перезарядку двойного электрического слоя. Скорость осаждения покрытий при этом практически не изменяется и составляет  $8 \text{ мкм/ч}$ . При плотности тока в импульсе  $2,0 \text{ А/дм}^2$  повышение частоты тока от  $10$  до  $500 \text{ Гц}$  приводит к снижению выхода по току цинка от  $98...99\%$  до  $90\%$ . Скорость осаждения покрытий при этом незначительно снижается с  $17$  до  $15 \text{ мкм/ч}$ . Повышение частоты импульсного

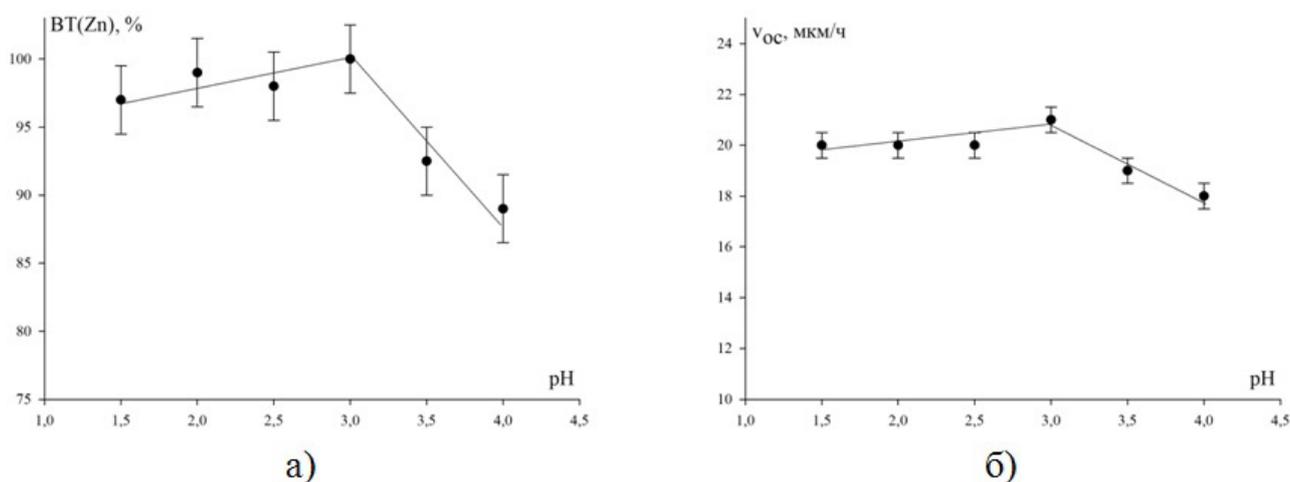
тока приводит к ухудшению качества покрытий, а также учитывая, что при повышении частоты увеличивается доля тока, затраченная на нефазадевые процессы [7, 11], дальнейшие исследования проводили при частоте тока  $10 \text{ Гц}$ .

Зависимость выхода по току и скорости осаждения покрытий от скважности импульсного тока в наибольшей степени выражена при плотности тока в импульсе  $2,0 \text{ А/дм}^2$ . С повышением скважности от  $1,0$  до  $2,0$  наблюдается увеличение выхода по току покрытий с  $87$  до  $98-99\%$ , дальнейшее повышение скважности до  $3,0$  практически не влияет на выход по току (рис. 4 а). Скорость осаждения покрытий цинком при повышении скважности снижается (рис. 4 б). Покрытия наилучшего



**Рис. 6.** Зависимость выхода по току цинка (а) и скорости осаждения покрытий (б) от соотношения молярных концентраций ионов цинка и молочной кислоты при pH 3, концентрации ионов цинка в электролите 15 г/л и плотности тока в импульсе 2,5 А/дм<sup>2</sup>

**Fig.6.** Effect of Zn/lactic acid molar ratio in the bath on Zn current efficiency (a) and deposition rate (б); pH 3,0; Zn concentration 1,5 g/l; C.D. 2,5 A/dm<sup>2</sup>



**Рис. 7.** Зависимость выхода по току цинка (а) и скорости процесса (б) от pH электролита.

**Fig.7.** Effect of pH on Zn current efficiency (a) and deposition rate (б)

качества с высоким выходом по току осаждаются при скважности импульсного тока 2,0.

Зависимость скорости осаждения от скважности тока достаточно точно (коэффициент корреляции 0,99) описывается уравнениями вида:

Для плотности тока в импульсе 1,0 А/дм<sup>2</sup>

$$v_{oc} = 4,63 + 48,38e^{-0,67S}$$

Для плотности тока в импульсе 2,0 А/дм<sup>2</sup>

$$v_{oc} = 3,82 + 42,79e^{-1,19S}$$

Дальнейшие исследования проводили при частоте импульсного тока 10 Гц и скважности 2,0.

Влияние концентрации ионов цинка в электролите на выход по току, скорость процесса и качество покрытий цинком проводили в элект-

ролитах с постоянным молярным соотношением концентрации ионов цинка и молочной кислоты, равным 1:1. Увеличение концентрации ионов цинка в электролите с 5 до 15 г/л приводит к увеличению катодного выхода по току металла с 40-45% до 98-100% и увеличению скорости процесса (рис. 5). Дальнейшее повышение содержания цинка в растворе незначительно влияет как на выход по току металла, так и на скорость процесса.

С увеличением концентрации цинка качество покрытий улучшается. В диапазоне плотностей тока в импульсе 1,0...2,5 А/дм<sup>2</sup> при концентрации ионов цинка 5 г/л и ниже на поверхности катода наблюдается рост дендритов, покрытия получаются темные. Концентрация ионов цинка в электролите выше 15...20 г/л нецелесообразна по экологическим

соображениям. Таким образом, оптимальное содержание цинка в растворе 15...20 г/л.

Изменение молярного соотношения ионов цинка и молочной кислоты в электролите от 4:1 до 1:1,5 (при постоянной концентрации ионов цинка 15 г/л) практически не влияет на выход по току и скорость осаждения покрытий (рис. 6). Дальнейшее увеличение содержания молочной кислоты приводит к резкому снижению выхода по току и скорости осаждения покрытий. Учитывая, что молочная кислота в электролите цинкования играет роль буферной добавки, лиганда и поверхностно-активного вещества [6, 12] дальнейшие исследования проводились при соотношении  $\frac{[Zn^{2+}]}{[HLact]} = \frac{1}{1} \cdot \frac{1}{1.5}$  Покрытия наилучшего качества осаждаются в данном диапазоне соотношения концентраций.

Повышение pH раствора от 1,5 до 3,0 практически не влияет на выход по току и скорость процесса электроосаждения, дальнейшее повышение pH до 4,0 снижает выход по току и скорость процесса (рис. 7). Наилучшее качество покрытий наблюдается при значении pH раствора 3,0.

Повышение температуры электролита от 10 до 25°C приводит к увеличению выхода по току цинка с 75 до 98...99% и скорости осаждения покрытий с 16 до 21 мкм/ч, дальнейшее повышение температуры до 50°C приводит к незначительному снижению ВТ до 95% и практически не влияет на скорость процесса. Покрытия наилучшего качества получаются в диапазоне температур 20...25°C. При более низких температурах на катоде наблюдается образование дендритов, а при более высоких температурах формируются темные и неравномерные покрытия.

### Заключение

Таким образом, проведенные исследования позволяют рекомендовать для формирования качественных светлых, равномерных, мелкокристаллических покрытий цинком электролит следующего состава: оксид цинка (в пересчете на металл) – 15...20 г/л, молочная кислота (80% раствор) – 20...30 мл/л, pH раствора 3,0. При температуре электролита 20...25°C, плотности тока импульса 1,0...2,5 А/дм<sup>2</sup>, частоте 10 Гц и скважности тока 2,0 осаждаются покрытия цинком с выходом по току 97...99% со скоростью до 21 мкм/ч. Предлагаемый режим электролиза позволяет повысить скорость осаждения покрытий в 1,6 раза по сравнению со стационарным режимом.

### Литература Reference

- ГОСТ 9.305-84 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. М.: Госстандарт. 1988. 183 с.  
State Standard 9.0305-84. Metal and Inorganic Coatings. Process Operation. М.: Gosstandart, 1988. 183 p.
- Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус, –2008. – 252 с.  
Okulov V.V. Zinc Plating. Technology. М.: Globus, 2008. 252 p.
- Ажогин Ф.Ф. Гальванотехника. Справочник / Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.  
Azhogin F.F. Electroplating Handbook. М.: Metallurgy, 1987. 736 p.
- Соловьева Н.Д. Композиционные электрохимические покрытия на основе цинка, полученные в нестационарном режиме электролиза/ Н.Д. Соловьева, Г.Г. Нечаев, Т.Ю. Шевченко// Вестник Казанского технологического университета. –№ 17. –т. 15. –2012. –С. 73-76.  
Solovyeva N.D. Composite Zinc-based Electrochemical coatings Produced by Non-steady Current. Proc. Kazan Technology University, №17, V. 15. 2012, P.73-76.
- Соловьева Н.Д., Шевченко Т.Ю. Электроосаждение композиционных электрохимических покрытий на основе цинка в реверсированном режиме электролиза// Вестник Саратовского государственного технического университета. –№ 1(59). –т. 4. –2011. –С. 121-126.  
Solovyeva N.D., Shevchenko T.Yu. Electrodeposition of Zinc-based Composite Electrochemical Coatings Using Reversed Current. Proc. Saratov State University. №1(59). V.4, 2011. P.121-126.
- Киреев С.Ю., Электроосаждение цинка из кислого лактатного электролита / С.Ю. Киреев, Ю.П. Перельгин, Н.В. Ягниченко // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2011. – №3. – С. 30–32.  
Kireev S.Yu., Perelygin Yu.P., Yagnichenko N.V. Electrodeposition of Zinc from Acid Lactate Bath. //Electroplating and Surface Treatment. 2011, №3, P. 30-32.
- Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев: Наукова думка. 1989. – 168с.

Kostin N.A., Kublanovskiy V.S., Zabludovskiy V.A. Electrolysis by Pulsing Current. Kiev, Naukova Dumka. 1989, 168 p.

8. Озеров, А.М. Нестационарный электролиз / А.М. Озеров, А.К. Кривцов, В.А. Хамаев, В.Т. Фомичев, В.В. Саманов, И.А. Сведерлин, - Волгоград: Нижне-волжское книжное изд-во, 1972. - 160 с.

Ozerov A.M. Non-steady state electrolysis. Volgograd, 1972. 160 p.

9. Наумов, Л. В. Кинетические закономерности электроосаждения сплава кобальт-никель и цинк-никель при вибрации катода и в электромагнитном поле / Л. В. Наумов, С. Н. Виноградов, А. Н. Вантеев // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки. - 2007. - № 3. - С. 115-123.

Naumov L.V., Vinogradov S.V., Vanteev A.N. Kinetic characteristics of Co-Ni and Zn-Ni electrodeposition on the cathode vibrating in the electromagnetic field. Proc. Technicheskie nauki. 2007. №3. P.115-123.

10. Костин Н.А. Перспективы развития импульсного электролиза в гальванотехнике // Гальванотехника и обработка поверхности. - 1992. - №1 - 2. - С. 16 - 18.

Kostin N.A. Future development of electrolysis by pulsing current in the plating industry. // Electroplating and Surface Treatment. 1992, №1, V.2, P. 16-18.

11. Киреев С.Ю. Методики определения общего количества электричества, затраченного на электролиз с использованием переменного тока/ С.Ю. Киреев, Ю.П. Перельгин // Вопросы электротехнологии. - 2015. - №3. - С. 65-70.

Kireev S.Yu. Methods of calculation of the electric charge passes when AC is used. // Question of electrotechnology. 2015. №3, P. 65-70.

12. Киреев С.Ю. Молочная кислота как малотоксичная добавка в электролиты для получения покрытий металлами и сплавами / С.Ю. Киреев, Ю.П. Перельгин // Мир гальваники. - 2009. - №3 (10). - С. 34-36.

Kireev S.Yu. Lactic acid as a non-toxic additive for plating baths. //Mir galvaniki. 2009. №3 (10). P. 34-36.

#### *Сведения об авторах*

**Кирикова Дарья Ивановна** – соискатель, кафедра «Химии», ФГБОУ ВО Пензенский государственный университет, 440026, Пенза, Россия, ул. Красная 40.

**Киреева Светлана Николаевна** - доцент, к.т.н.

**Киреев Сергей Юрьевич** - доцент, к.т.н. Sergey58\_79@mail.ru, 8412-36-82-70.

**Перельгин Юрий Петрович** - профессор, д.т.н. pyp@pnzgu.ru, 8412-36-82-70

#### *Information about authors*

**Kirikova D.I.** – post graduate student, Dept. of Chemistry; Penza State University, 440026, RF, Penza, Krasnaya Str., 40.

**Kireeva S.N.** – Acc.Prof., Cand.Sci.

**Kireev S.Yu.** – Acc.Prof., Cand.Sci.; Sergey58\_79@mail.ru, 8412-36-82-70.

**Perelygin Yu.P.** – professor, Dr.of Sci., pyp@pnzgu.ru, 8412-36-82-70

УДК 621.357

## Анализ причин разложения и утилизации цианидных электролитов серебрения

**Калинкина А.А., Аснис Н.А., Спешиллов И.О., Ваграмян Т.А.**

Ключевые слова: потери цианидов; накопление цианидов; регенерация серебра; обезвреживание цианидов

Проанализированы причины потерь цианид-ионов и накопления карбонатов в цианидных электролитах серебрения. Проведена утилизация отработанного цианидного электролита серебрения. Применение электрохимического метода с последующим хлорированием позволило практически полностью извлечь серебро из отработанного цианидного электролита серебрения и обезвредить цианид-ионы.

## Analysis of the Causes of Destruction of Silver Cyanide Baths and the Utilization of Spent Baths

**Kalinkina A.A., Asnis N.A., Speshilov I.O., Vagramyan T.A.**

Key words: cyanide loss; carbonate built-up; silver recovery; cyanide disposal

Causes of the deterioration of silver coatings quality resulting from the accumulation of carbonate and destruction cyanides were studied. Utilization of silver plating solutions was performed in two stages: 1. cathodic deposition of silver at room temperature using 12X18H9 steel cathodes and different anodes ((12X18H9, 03XН28МД, 03X18H10Т, hastalloy C-276) using current source with stabilized voltage. Silver was obtained as compact deposit, easily removed from the cathode surface. At least 98% of silver was recovered after passing  $\geq 25$  A·h/l (Table 1). At the second stage the spent silver-free solution was diluted by 20 times and was treated by gradual addition of alkaline NaClO solution with active chlorine concentration of 190 g/l to agitated solution. Fig.1 demonstrates the time-dependence of the Pt/Ag/AgCl electrode potentials vs. time. After the addition of stoichiometric amount of NaClO ( $[\text{CN}^-]:[\text{ClO}^-]=1:2,5$ ) the potential reached 600 mV in 4 min, which corresponds to a complete oxidation of cyanide into cyanate. Further addition of NaClO solution (triple excess  $[\text{CN}^-]:[\text{ClO}^-]=1:7,5$ ) did not change the electrode potential. Utilization process was stopped, when the potential did not change its value by more than by 3 mV after 10 min. The use of electrochemical method allowed to recover all silver and to destruct cyanide ions.

Процесс электроосаждения серебра из цианидных электролитов, реализованный в установках различного типа, широко используется для получения покрытий, особенно в высокочастотной технике. Например, гальваническая ли-

ния ОТО'FF LINE 1W (Otomec) предназначена для нанесения серебряного покрытия на проволоку из меди и ее сплавов толщиной до 1,8 мм путем протягивания со скоростью 40-70 м/мин. Технологический процесс включает следующие стадии:

электрохимическое обезжиривание, каскадную промывку, предварительное серебрение, серебрение, промывку, нейтрализацию, промывку и сушку. В качестве рабочего используется электролит следующего состава, г/л: 40-100 серебра в пересчете на металл, 130-150 - свободного цианида калия, до 130 г/л-карбоната калия. Концентрация блескообразующих добавок находится в пределах 0,1-1 г/л. Плотность тока составляет 2-50 А/дм<sup>2</sup>; диапазон температур - 35-60 °С. Как правило, для приготовления растворов применяются реактивы марки не ниже «ч» и дистиллированная вода. При длительной работе электролита было обнаружено, что наблюдается постепенное ухудшение качества покрытий, выражающееся в их неравномерности и повышении шероховатости. Потери цианидов и накопление карбонатов сверх допустимого количества в конечном итоге обуславливают необходимость утилизации значительного количества электролита. В настоящей работе обсуждаются вопросы, связанные с опытом эксплуатации подобных установок, а также методы корректировки и утилизации цианидных электролитов серебрения.

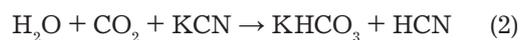
Технологический процесс в высокоскоростных режимах осаждения (при высоких плотностях тока) требует повышения температуры, более интенсивного перемешивания, увеличения концентрации компонентов электролита [1]. В этих условиях наблюдается разложение цианидов в водных щелочных растворах, что приводит к избыточному накоплению карбонатов [1, 2, 3]. Скорость накопления карбонатов увеличивается при воздушном или механическом перемешивании. Кроме того, в случае блестящего серебрения быстро вырабатываются блескообразующие добавки [2, 3]. Мы установили, что в ряде промышленных процессов на каждые 10 А·ч расходуется до 2 г блескообразующих добавок. Состав цианидных ванн серебрения также может изменяться в результате уноса, испарения и протечек электролита.

Из литературных данных известно, что химические потери свободного цианида обусловлены следующими процессами: гидролизом с образованием синильной кислоты; взаимодействием с диоксидом углерода; щелочным гидролизом до аммиака; окислением до цианата; анодным окислением до дигидроциана (CN)<sub>2</sub> [1-5].

Цианиды щелочных металлов, будучи солями сильного основания и слабой кислоты, разлагаются водой, давая щелочную реакцию [2-6]:

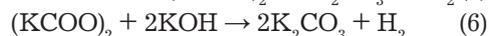


При растворении 65 г цианида калия в 1 л воды в растворе содержится  $5,5 \cdot 10^{-3}$  моль или 0,15 г синильной кислоты. Это является причиной появления запаха синильной кислоты над свежеприготовленным раствором щелочного цианида [5]. Гидролиз ускоряется в присутствии кислот. При поглощении цианидами углекислоты из воздуха происходит вытеснение синильной кислоты, сопровождающееся образованием карбонатов [1, 2, 4, 5]:



Во всех современных ваннах серебрения предусмотрены средства минимизации доступа воздуха. Так, использование крышки на ваннах и осуществление перемешивания за счет прокачивания электролита насосом позволяют существенно ограничить потери цианидов в результате взаимодействия с кислородом воздуха и углекислотой. Кроме того, путем пропускания через раствор щелочи можно очищать от углекислого газа воздух, подаваемый на обдувку обрабатываемой проволоки во избежание уноса электролита серебрения, что позволяет дополнительно снизить попадание углекислого газа в ванну.

При высоких значениях pH (10-12) цианиды подвергаются гидролизу в водных растворах с образованием аммиака и формиатов [5, 6, 7], в дальнейшем превращающихся в оксалаты и карбонаты [1, 5]:

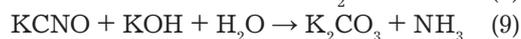
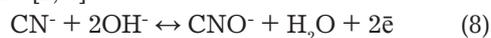


Повышение температуры, приводящее к удалению аммиака, способствует разложению цианидов [5, 7].

Потери цианида в щелочных растворах могут быть обусловлены протеканием реакции окисления растворенным кислородом до цианата [1-5, 7 ]:

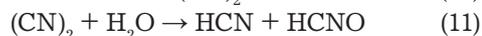
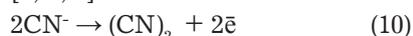


В обычных условиях реакция (7) протекает медленно [5, 8]. При анодном окислении цианид-ионов в щелочном растворе образуются цианаты [8], далее подвергающиеся гидролизу до карбоната и аммиака [1, 5]:



Значительные потери свободного цианида калия при плотностях тока более 10 А/дм<sup>2</sup> объясняются значительным расходом гидроксил-ионов вследствие подкисления приэлектродного пространства в процессе окисления цианид-ионов до цианат-ионов [5].

Интенсивность процесса разложения цианидов также зависит от типа анода и величины анодной поляризации. Большие потери цианидов наблюдаются в случае нерастворимых анодов. В этом случае на аноде образуется дициан (CN)<sub>2</sub>, который далее подвергается реакции диспропорционирования с образованием цианида и цианата и последующим гидролизом последнего в прианодном пространстве [2, 4, 8]:



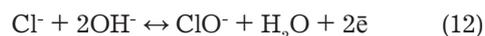
При использовании растворимых анодов также может наблюдаться разложение цианидов. Это возможно в условиях, когда потенциал процесса растворения металлического анода имеет менее отрицательное значения, чем для реакции окисления цианид-ионов (0,96 В) [5].

По нашим данным, в зависимости от типоразмера проволоки, ее количества и режима осаждения расход свободного цианида калия обычно находили в пределах от 0,5 до 6,5 г/л в день.

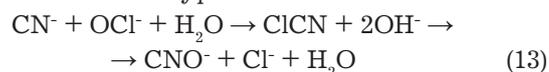
Концентрация карбоната калия при приготовлении электролита составляет 10 г/л. В зависимости от технологического режима образуется 0,3 – 1,6 г/л K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в день. В соответствии с рекомендациями [2] предельное содержание карбоната калия в ванне не должно превышать 100 г/л.

Таким образом, корректировка электролитов блестящего серебрения при правильной эксплуатации сводится к поддержанию необходимой концентрации свободного цианида и блескообразователей, а также карбоната калия в необходимых пределах [1, 2, 3]. Перед корректировкой необходимо фильтрованием удалить продукты разложения и гидролиза блескообразующих добавок, иначе наблюдается ухудшение качества покрытий. Наиболее простым и экономичным способом корректировки электролита серебрения по свободному цианиду считают разбавление; при этом часть отработанного раствора заменяется новым, не содержащим карбоната [1,2]. Отработанный раствор далее подвергают утилизации, основные задачи которой - извлечение серебра и обезвреживание цианид-ионов. К наиболее известным методам извлечения серебра из цианидных электролитов относят цементацию цинковой

пылью [2, 3, 9, 10]. Процесс сопровождается перерасходом цинка. Кроме того, из-за необходимости растворения в соляной кислоте избытка непрореагировавшего цинка, осуществление процесса в промышленных условиях небезопасно. В виде хлорида серебра можно выделять, обрабатывая электролит малыми дозами соляной кислоты [2, 11]. Однако при этом выделяется циановодород, что делает эту операцию крайне опасной и малопригодной для промышленного применения. Осаждение хлорида серебра наблюдается также при обезвреживании цианидного электролита раствором гипохлорита натрия [2]. Полученный шлам помимо гидроксидов тяжелых металлов содержит до 15 % цианида серебра [12], что усложняет его переработку. Относительно безопасный способ извлечения серебра заключается в обработке электролита формалином, но степень извлечения серебра составляет не более 91-96 % [13]. С помощью тетрагидридоборатов щелочных металлов удается выделить 96% серебра в виде порошка, содержащего не более 0,01 % примесей, но процесс включает опасную операцию подкисления раствора от pH 11-12 до 8 [14]. Для регенерации серебра применяются ионообменные смолы [2, 3, 8] и углеродные волокнистые сорбенты [10, 15]. В этом случае утилизация серебра осуществляется из разбавленных растворов, и вследствие значительного расхода сорбционных материалов способы малоприменимы для обработки отработанных электролитов серебрения. Наиболее простым в аппаратном оформлении и в достаточной степени экологически безопасным безреагентным методом полного извлечения серебра из отработанных электролитов является электролиз с нерастворимыми анодами [2,8,16,17]. Параллельно с катодным осаждением серебра происходит анодное окисление цианид-ионов в соответствии с уравнениями (8), (10), (11). Электролиз нередко проводят в присутствии 5-10 % NaCl. При этом в щелочном растворе на аноде образуется гипохлорит [8,17]:



Процесс окисления цианидов протекает далее в соответствии с уравнениями:



Однако электрохимическое обезвреживание цианидных концентратов протекает в течение длительного времени и занимает до двух недель. Кроме того, полной очистки от цианидов достичь не удастся, поэтому при концентрации CN<sup>-</sup> ≤100

мг/л дальнейшее обезвреживание рекомендуется [8] проводить реагентным способом. К реагентным способам относят хлорирование, обработку альдегидами и кислородсодержащими соединениями, такими как озон, перекись водорода и пероксосоединения, с помощью солей железа (III) [8]. С помощью альдегидов и кислородсодержащих соединений удастся обезвреживать цианиды щелочных металлов и комплексные цианиды цинка, кадмия и меди, но не трудноокисляемые цианистые комплексы серебра и железа. При обработке соединениями железа невозможно достижение ПДК по цианид-ионам; кроме того, остается угроза появления растворимых цианидов при длительном хранении обезвреженных отходов. Для разбавленных растворов используются биологические методы с применением бактерий и микрогрибков [18]. Кроме того, цианидсодержащие растворы подвергают высокотемпературному гидролизу под давлением [19], каталитическому окислению [20], а также пропускают через ионообменные смолы [21] и воздействуют на них неравновесной плазмой [18]. К недостаткам этих методов относят необходимость использования дорогостоящего оборудования и материалов.

Из-за большого расхода химикатов, а также значительного повышения температуры растворов и выделения токсичных промежуточных продуктов реагентная очистка концентрированных цианидных растворов нецелесообразна. В случае концентрированных стоков (более 50 г/л) в литературе [8] рекомендуется предварительная очистка электрохимическим способом с нераство-

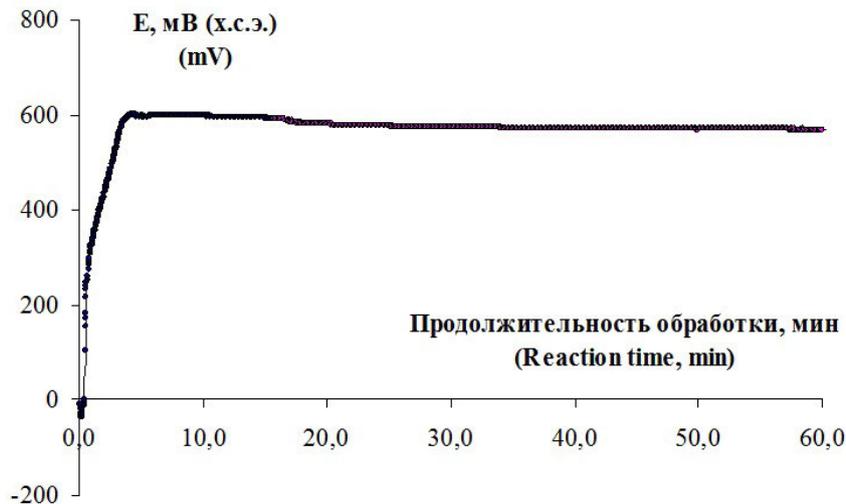
римыми анодами и последующая обработка окислителями.

Поскольку образующиеся цианат-ионы относительно малотоксичны и не подлежат ограничению по концентрации в сточных водах, обезвреживание цианидов обычно на этом заканчивается [9, 12, 23]. При попадании в обширный отстойный водоем происходит подкисление сточных вод, и тогда происходит постепенное гидролитическое разрушение цианатов с образованием ионов аммония и карбонат-ионов (реакция 9) [8, 12].

После анализа литературных данных мы пришли к выводу, что утилизацию отработанного электролита серебрения необходимо осуществлять в два этапа. На первом этапе проводили экспериментальные исследования по электрохимическому извлечению серебра при комнатной температуре в стакане емкостью 250 мл с катодом из стали 12Х18Н9 площадью 15 см<sup>2</sup>. В качестве анодов использовали пластины из сталей 12Х18Н9, 03ХН28МД, 03Х18Н10Т и хастеллоя С-276 площадью 15 см<sup>2</sup>. Поляризацию осуществляли с помощью источника тока Б5-80 (НПП «Элатек», РФ) в режиме стабилизации напряжения. Серебро получали в виде компактного осадка, легко отделяемого от катода. Установлено, что при прохождении  $\geq 25$  А·ч/л удается извлечь не менее 98 % серебра (табл. 1). При этом убыль веса анодов из нержавеющей сталей не превысила 0,012 кг/м<sup>2</sup> от исходного веса за один цикл электролиза, в то время, как убыль веса анодов из хастеллоя составила около 2 кг/м<sup>2</sup>, что делает их непригодными для использования в процессе электролитическо-

**Таблица 1. Электрохимическое извлечения серебра из отработанного электролита**  
**Table 1. Electrochemical recovery of silver from spent solution**

Материал анода Anode material	Продолжительность электролиза, ч Electrolysis time, h	Напряжение на ванне, В Cell voltage, V	Степень извлечения Au из электролита, % Degree of silver recovery, %	Чистота катодного осадка Au, % Purity of cathodic silver, %
12Х18Н9	24	2,1	97	99
	48		99	
03ХН28МД	24	2,1	95	99
	48		99	
03Х18Н10Т	24	2,15	96	99
	48		99	
Хастеллой С-276 Hastalloy С-276	24	1,8	96	98
	48		98	



**Рис. 1.** Зависимость бестокового потенциала платинового электрода от продолжительности обработки гипохлоритом натрия в разбавленном в 20 раз отработанном электролите серебрения после извлечения серебра. Состав отработанного электролита серебрения, поступившего на утилизацию, г/л:

50 Ag (в виде  $KAg[CN]_2$ ), 120 KCN, 190  $K_2CO_3$

**Fig. 1.** Platinum electrode rest potential as a function of time during the treatment of silver plating solution by hypochlorite (1:20) after the recovery of silver.

Silver-plating electrolyte contains, g/l: 50 Ag (in  $KAg[CN]_2$ ), 120 KCN, 190  $K_2CO_3$ .

The reference electrode – Ag/AgCl electrode

го выделения серебра из отработанных цианидных электролитов.

Концентрацию серебра в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии [22] на спектрометре КВАНТ-2А (ООО «Кортэк», РФ) в пламени ацетилен-кислород. Предварительные эксперименты показали, что использование ионселективных электродов для определения как свободных цианид-ионов, так и серебра в цианидном электролите не представляется возможным.

Это связано с тем, что при разбавлении пробы электролита в зависимости от концентрации цианид-ионов в диапазоне  $10^{-3}$ – $10^{-5}$  моль/л образуются комплексные цианиды серебра различного состава. В то же время концентрацию азотнокислого серебра после растворения катодного осадка, полученного в ходе утилизации отработанного электролита, можно определять с помощью ионселективного электрода ИОНИКС 211.S с высокой воспроизводимостью. Для определения концентрации свободных цианид-ионов применяли способ титрования пробы азотнокислым серебром в присутствии йодистого калия в качестве индикатора [22, 25, 26]. Однако после хлорирования цианидного раствора определение концентрации цианид-ионов объемно-аргентометрическим способом не представляется возможным из-за присутствия значительного количества хлорид-ионов, так как

при добавлении нитрата серебра выпадает осадок AgCl. Поскольку аналитическое определение блескообразующих добавок в современных ваннах серебрения представляет сложную задачу, расходование добавок оценивали в первом приближении по ухудшению качества покрытий и наклону поляризационных кривых.

На втором этапе утилизации электролита хлорированием обезвреживали цианиды. Во избежание выделения из раствора токсичных газообразных продуктов [8] обезвреживание разбавленного в 20 раз отработанного электролита серебрения после извлечения серебра осуществляли при перемешивании постепенным добавлением щелочного раствора NaClO с концентрацией «активного хлора» 190 г/л. В процессе окисления цианидов фиксировали изменение потенциала платинового электрода относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с помощью прибора IPC-Res (НТФ «Вольта», РФ). Зависимость потенциала платинового электрода от количества окислителя и продолжительности обработки фиксировали в цифровом виде (рис. 1).

После добавления предполагаемого стехиометрического количества NaClO (мольное соотношение  $[CN^-]:[ClO^-]=1:2,5$ ) в течение 4 мин значение потенциала достигло величины 600 мВ (х.с.э.), по данным [25, 26] отвечающей полному окислению цианид-ионов до цианатов. Последующее добав-

ление раствора NaClO вплоть до 3-кратного избытка (мольное соотношение  $[CN^-]:[ClO^-]=1:7,5$ ) не привело к заметному изменению потенциалов. После того, как величина потенциала составила 570 мВ, и в течение 10 мин изменялась не более чем на 3 мВ, обезвреживание цианидного раствора было завершено. Общая продолжительность процесса составила около 60 мин.

Таким образом, используя традиционные методы, можно продлить срок службы цианидного электролита серебрения, осуществляя корректировку содержания свободного цианида калия, карбоната калия и блескообразующих добавок. При утилизации отработанной части электролита применение электрохимического метода с последующим хлорированием позволило практически полностью извлечь серебро из отработанного цианистого электролита серебрения и обезвредить цианид-ионы.

### **Литература References**

1. J.R. Crain. Build-up and control of carbonates in cyanide copper plating solutions // *Plating & Surface Finishing*. 1964. № 1. P. 31-38.
2. Буркат Г.К. Электросажение драгоценных металлов. СПб: Политехника, 2009. 188 с.  
Burkat G.K. Electrodeposition of precious metals. St.Petersburg.: Polytekhnika, 2009. 188 p.
3. Вячеславов П.М., Грилихес С.Я., Буркат Г.К., Круглова Е.Г. Гальванотехника драгоценных металлов. Л.: Машиностроение, 1970. 248 с.  
Vyacheslavov P.M., Grylikhes S.Ya., Burkat G.K., Kruglova E.G. Precious metals electroplating. L.: Mashinostroenie, 1970. 248 p.
4. Крузенштерн А. [Krusenstjern A.] Гальванотехника драгоценных металлов / пер. с нем. И.И. Потапова. М.: Metallurgia, 1974. 136 с.  
Krusenstjern A. Precious metals electroplating. M.: Metallurgy, 1974. 136 p.
5. W.R. Meyer, R.F. Muraca, E.J. Serfass. Decomposition of cyanides in aqueous solutions // *Plating & Surface Finishing*. 1953. V.40. P. 1104-1114.
6. Бобков С.С., Смирнов С.К. Синильная кислота. М.: Химия, 1970. 176 с.  
Bobkov S.S., Smirnov S.K. Cyanic acid. M.: Chimia, 1970. 176 p.
7. Меретуков М.А. Свободный цианид и активный уголь // *Цветные металлы*. 2008. № 6. С. 54-55.
8. Meretukov M.A. Free cyanide and active charcoal // *Nonferrous metals*. 2008, № 6. P. 54-55.
9. Hartinger L. Handbuch der Abwasser- und Recyclingtechnik: für die metallverarbeitende Industrie. München: Wien Hanser Cop. 1991. 700 p.
10. Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А. Гальванотехника: справ. М.: Metallurgia, 1987. 736 с.  
Azhogin F.F., Belenkiy M.A. Electroplating. Reference book. M.: Metallurgy, 1987. 736 p.
11. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. *Металлургия драгоценных металлов: учебник для ВУЗов / под ред. Чугаева Л.В. Изд 2-е М.: Metallurgia, 1984. 432 с.*  
Maslenizkiy I.N., Chugaev L.V., Borbat V.F. Metallurgy of precious metals. Textbook for Universities. M.: Metallurgy, 1984. 432 p.
12. Никулин Ф.Е. Утилизация и очистка промышленных отходов. Л.: Судостроение, 1980. с.232.  
Nikulin F.E. Utilization and purification of industrial wastes. L.: Sudostroenie, 1980. P. 232.
13. R. Weiner, C. Leiss. Zur Kinetik der Entgiftung komplexer Cyanide. // *Metalloberfläche*. 1972. H. 5. S. 169-204.
14. Способ регенерации цианистого электролита серебрения: а. с. № 779452 СССР; заявл. 18.04.78; опубл. 15.11.80. Бюл. № 42. 2 с  
Method of the regeneration of cyanide silver plating bath. A.C. № 779452, USSR; 18.04.78.
15. Тремасов Н.В., Ахметова Л.Т., Цивунин В.С., Аверко-Антонович. Извлечение серебра из цианидных электролитов с помощью тетрагидридоборатов щелочных металлов // *ЖПХ*. Т.65, Вып. 2. С. 432-434.  
Tremasov N.V., Akhmetova L.T., Tsubunin V.S. Silver recovery from cyanide baths using tetrahydroborates of alkaline metals. *J.App. Chim.*, V. 65, 2, P. 432-434.
16. Земскова Л.А., Шевелева И.В. Модифицированные сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2004. XLVIII. № 5. с. 53-57.  
Zemskova L.A., Sheveleva I.V. Modified sorption-active carbon fibers. *J. Russian Chemical Society D.I.Mendeleyev*. 2004. XLVIII. № 5. P. 53-57.
17. Кругликов С.С., Казакова К.В., Плешивцева А.М. Электрохимическая утилизация цианидных электролитов серебрения // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2006. № 4. С.13-17.  
Kruglikov S.S., Kazakova K.V., Pleshivtseva A.M. Electrochemical utilization of spent silver cyanide

plating solutions // *Electroplating and Surface Treatment*. 2006. №4, P. 13-17.

17. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. Л.: Стройиздат, Ленингр. отдел. 1987. 312 с.

Yakovlev S.V., Krasnoborodko I.G., Rogov V.M. Technology of electrochemical water purification. Stroyizdat, L., 1987, 312 p.

18. Пивоваров А.А., Чмиленко Ф.А., Деркач Т.М. и др. Плазмохимическое обезвреживание цианидсодержащих сточных вод // *Химия и технология воды*. 1996. т.18. № 4. с. 416-419.

Pivovarov A.A., Chmilenko F.A., Derkach T.M. et al. Plazmochemical detoxication of cyanide-containing waste water. // *Chemistry and technology of water*. 1996, V.18, №4, P. 416-419.

19. Robey H.L. Cyanide destruction in a commercial-scale hydrolysis reactor // *Plating & Surface Finishing*. 1983. № 6. P. 79-82.

20. Нечаев Б.Н., Нечаев И.Б. Безреагентный способ обезвреживания водной среды от циана / *Всероссийская научно-практическая конф. «Технологии и оборудование для нанесения износостойких, твердых и коррозионностойких покрытий»*. (Москва, 6-8 апр. 2004). М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева. С.103.

Nechaev B.N., Nechaev I.B. Reagent-free detoxication of water containing cyanides. Tesis of Conf., M., 2004. P.103.

21. Васильев Б.Ф. Применение макропористого ионита для обезвреживания цианистых сточных вод // *Цветные металлы*. 1981. № 1. С.20.

Vasilev B.F. The use of macroporous ionite for the detoxication of cyanide-containing waste water. // *Nonferrous metals*. 1981, №1, P.20.

22. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.  
Lurye Yu.Yu. Analytical Chemistry of industrial waste water. М.: Chimia, 1984. 448 p.

23. Никандрова Л.И. Анализ электролитов и растворов. Л.: Ленинградское отделение Госхимиздата, 1963. 312 с.

Nikandrova L.I. Analysis of baths and solutions. L.: Goskhimizdat, 1963, 312 p.

24. Вячеславов П.М., Шмелева Н.М. Контроль электролитов и покрытий. Изд-е 2. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-е, 1985. 96 с.

Vyacheslavov P.M., Shmeleva N.M. Bath and coatings control. L.: Mashinostroenie, 1985, 96 p.

25. Reiner U.Dörfler, Reinhard E. Konrad. Ursachen des Schlammauftriebs cyanidentgifteter Abwässer // *Galvanotechnik*. 1993. 84, № 10. S. 3426-3428.

26. Method for treating cyanide waste liquid: patent USA № 200500707752; appl. 07.11.2002; publ. 31.03.2005. 11 p.

#### **Сведения об авторах**

**Калинкина Анна Анатольевна** - к.х.н., заведующая лабораторией, кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, РФ, 125047 Москва, Миусская пл., д.9., тел. 8(499)978-94-51, e-mail: aakalinkina@mail.ru

**Аснис Наум Аронович** - к.т.н., ведущий инженер, e-mail: asnis@mail.ru

**Спешиллов Иван Олегович** - аспирант

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

#### **Information about authors**

**Kalinkina Anna** - candidate of chemical science, head of the laboratory, Dept. «Innovative materials and corrosion protection», Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Miuskaya sqv. 9, tel. 8(499)978-94-51, e-mail: aakalinkina@mail.ru

**Asnis Naum** - candidate of technical science, advanced engineer, e-mail: asnis@mail.ru

**Speshilov Ivan** - postgraduate student

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

УДК 66.011; 546.05

## **Кинетика колебательной реакции и степень извлечения хрома при обезвреживании хромосодержащих отходов железной стружкой с получением феррохромового осадка в одну стадию**

**Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Горохов А.В., Маскаева Л.Н.**

Ключевые слова: утилизация; хромосодержащие отходы; колебательная реакция; железная стружка; феррохромовый осадок.

Предложен новый одностадийный метод утилизации хромосодержащих стоков посредством колебательной реакции между шестивалентным хромом и железом без использования гальванопары или внешнего источника тока. Приведены экспериментальные данные, описывающие периодические концентрационные колебания в реакционной смеси шести- и трехвалентного хрома при проведении процесса в сернокислых растворах. Выявлена зависимость периодичности колебаний и интервала изменения концентрации Cr(VI) в объеме реакционной смеси от температуры, исходного содержания хромового ангидрида, серной кислоты и навески стальной стружки. Концентрационные колебания восстановленной формы хрома Cr(III) совпадают по своему началу и фазе с колебаниями концентрации Cr(VI) в растворе, но значительно уступают по величине. Природу колебаний концентрации хрома в исследованном процессе предложено объяснять циклическим характером процессов пассивации и депассивации поверхности стружки, в основе которых образование в приповерхностной области и разрушение за счет газовой выделенной хромосодержащих двойных гидроксидов  $Fe^{II}_y Fe^{III}_x (OH)_{3x+2y-2z} (CrO_4)_z$  со структурой фойгерита. Проведена оценка эффективности удаления хрома из раствора при различных условиях ведения процесса.

## **Kinetics of Oscillatory Reaction and the Degree of the Removal of Chromium Using Iron Shavings Followed by the Formation in a Single Stage of Ferrochrome Deposits**

**Fazlutdinov K.K., Markov V.F., Gorokhov A.V., Maskaeva L.N.**

Keywords: disposal; chromium-containing wastes; an oscillatory reaction; iron shavings; ferrochrome sediment.

Method for the utilization of chromium-containing solutions based on an oscillating reaction in the system chromic - sulfuric acid - iron shavings was proposed. Experimental data are given demonstrating periodic oscillations of the concentrations in the above system with respect to III- and VI-valent chromium ions. Kinetic curves for the reaction are given in Figs. 1-4. Fig.1 demonstrating the effects of temperature,

### **Введение**

Очистка водных растворов от шестивалентного хрома является одной из важнейших задач ряда металлургических и машиностроительных производств. Наиболее распространенным способом обезвреживания хромсодержащих стоков является реагентный метод, состоящий, как правило, из двух стадий. Первая стадия процесса очистки основана на реакции восстановления шестивалентного хрома до трехвалентного, вторая - на переводе трехвалентного хрома в слабо-растворимое состояние (например, в гидроксид). Наиболее широко на первой стадии в качестве восстановителя применяют сульфит, бисульфит, дитионат натрия и сульфат железа (II). Данный процесс сопровождается образованием большого количества обводненных шламов, состоящих из гидроксидов железа (III) и хрома (III), которые трудно поддаются фильтрации и до настоящего времени не нашли сколь-нибудь значительного практического применения. Кроме того метод плохо сочетается с замкнутым циклом водоснабжения на предприятиях [1].

Нами в [2, 3] был предложен и описан одно-стадийный метод нейтрализации хромсодержащих стоков, основанный на использовании в качестве восстановителя Cr(VI) железной стружки в слабоконцентрированных сернокислых растворах. Достоинством его в сравнении с известными реагентными методами является комплексный характер процесса, связанный с одновременным удалением из раствора соединений хрома в составе образующихся слабо-растворимых компактных осадков на основе сульфатов железа и хрома (III) с хорошими фильтрационными характеристиками без использования (в отличие от гальвано- и электрокоагуляции) гальванопар или внешнего электрического тока.

Как показано в [2] процесс образования компактного феррохромового осадка возможен только при определенном соотношении концентрации серной кислоты и количества железной стружки к содержанию в растворе хромового ангидрида. Заметим, что при более высоком содержании серной кислоты процесс вырождается в обычное химическое травление с образованием растворов солей сульфатов железа и хрома (III), а при недостатке  $H_2SO_4$  процесс полностью останавливается ввиду пассивации железа. Серная кислота, таким образом, будет выступать его активатором.

В [3] было установлено, что остаточное содержание Cr(VI) в растворе после установления равновесия в системе " $CrO_3 - H_2SO_4 - Fe-H_2O$ " (через 1-3 суток) в некоторых случаях снижается более чем в 1000 раз по сравнению с исходной концентрацией. При этом упрощается процесс фильтрации осадков в связи с их кристаллической природой и компактностью, и они могут быть использованы в дальнейшем в качестве феррохромового сырья в металлургическом производстве. В проведенном нами исследовании были изучены некоторые общие кинетические закономерности процесса восстановления хрома (VI) стальной стружкой путем определения в растворе содержания железа и хрома в трех-, и шестивалентном состоянии на протяжении нескольких часов. Чрезвычайно мало подобных сведений имеется в доступной литературе.

В связи с изложенным, целью настоящей работы являлось исследование кинетических особенностей процесса восстановления хрома (VI) в сернокислых растворах стальной стружкой, определение его энергии активации и оценка прикладных аспектов процесса восстановления хрома (VI).

### **Методическая часть**

В работе использовались модельные реакционные смеси, содержащие в качестве основных компонентов хромый ангидрид  $CrO_3$  квалификации "ч" и серную кислоту  $H_2SO_4$  квалификация "хч", в которые вводилась навеска измельченной стальной стружки (сталь 3) или гранулированное химически чистое железо AppliChem Panreac 211934.1209. Согласно ГОСТ 380 - 2005 на сталь 3 стружка имела следующий элементный состав, масс. %: C -  $0.14 \div 0.22$ , Si -  $0.15 \div 0.3$ , Mn -  $0.4 \div 0.65$ , Ni - до 0.3, S - до 0.05, P - до 0.04, Cr - до 0.3, N - до 0.008, Cu - до 0.3, As - до 0.08 и состояла из частиц с размерами 3-5 мм, имеющих удельную поверхность около  $1.0 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Объем стеклянного реактора, в котором проводился процесс составлял 1000 мл. Стружку перед использованием предварительно обезжиривали моющим средством "Tide" и активировали в течение 15 мин. в 1M растворе соляной кислоты.

При выполнении кинетических исследований процесса использовали метод избыточных концентраций. При этом исходные концентрации компонентов реакционной смеси варьировали в следующих пределах:  $[CrO_3]$  от 0.25 до 400 г/л;  $[H_2SO_4]$  от 1 до 80 мл/л по концентрированной серной кислоте); стальная стружка от 50 до 1100 г/л.

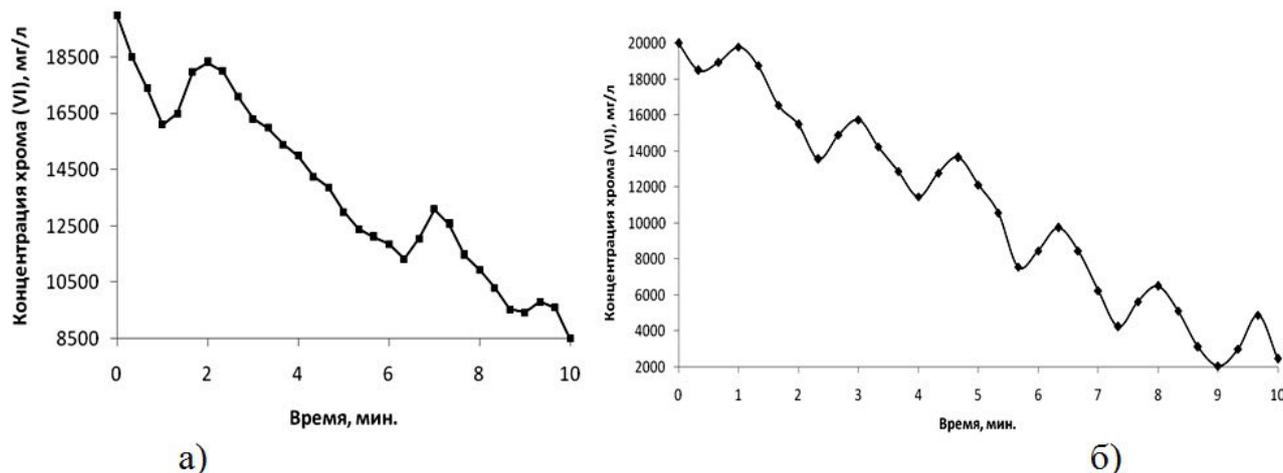


Рис. 1. Кинетические зависимости содержания Cr(VI) (в пересчете на  $\text{CrO}_3$ ) в реакционной смеси при его восстановлении стальной стружкой при начальной температуре процесса, °С: 24 (а) и 60 (б).

Начальные концентрации  $\text{CrO}_3$  20 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 мл/л, стружки 800 г/л

Fig.1. Kinetic curves for  $\text{CrO}_3$  concentration changes in the process of reduction using steel shavings at initial temperatures 24°C (а) and 60°C (б)

Начальную температуру во всех экспериментах поддерживали около 24°C, за исключением экспериментов по определению влияния температуры на кинетику процесса. Реакцию во времени контролировали по остаточному содержанию Cr(VI) в реакционной смеси путем отбора проб через определенные промежутки времени и их анализа методом обратного перманганатометрического титрования. Погрешность анализа составляла  $\pm 5\%$ . Пробы реакционной смеси отбирали пипеткой с механическим фильтром с временными интервалами 20 с в первые 10 минут процесса. Затем интервал времени отбора пробы увеличивали до 30 мин. Для определения содержания трехвалентного хрома применяли объемное титрование с предварительным переводом хрома в Cr(VI) 10% раствором надсернокислового аммония. Для отбора проб и титрования использовали механические пипетки Plastomed F100 на 0,1 мл и Sartorius Proline Plus 500 на 0,5 мл.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

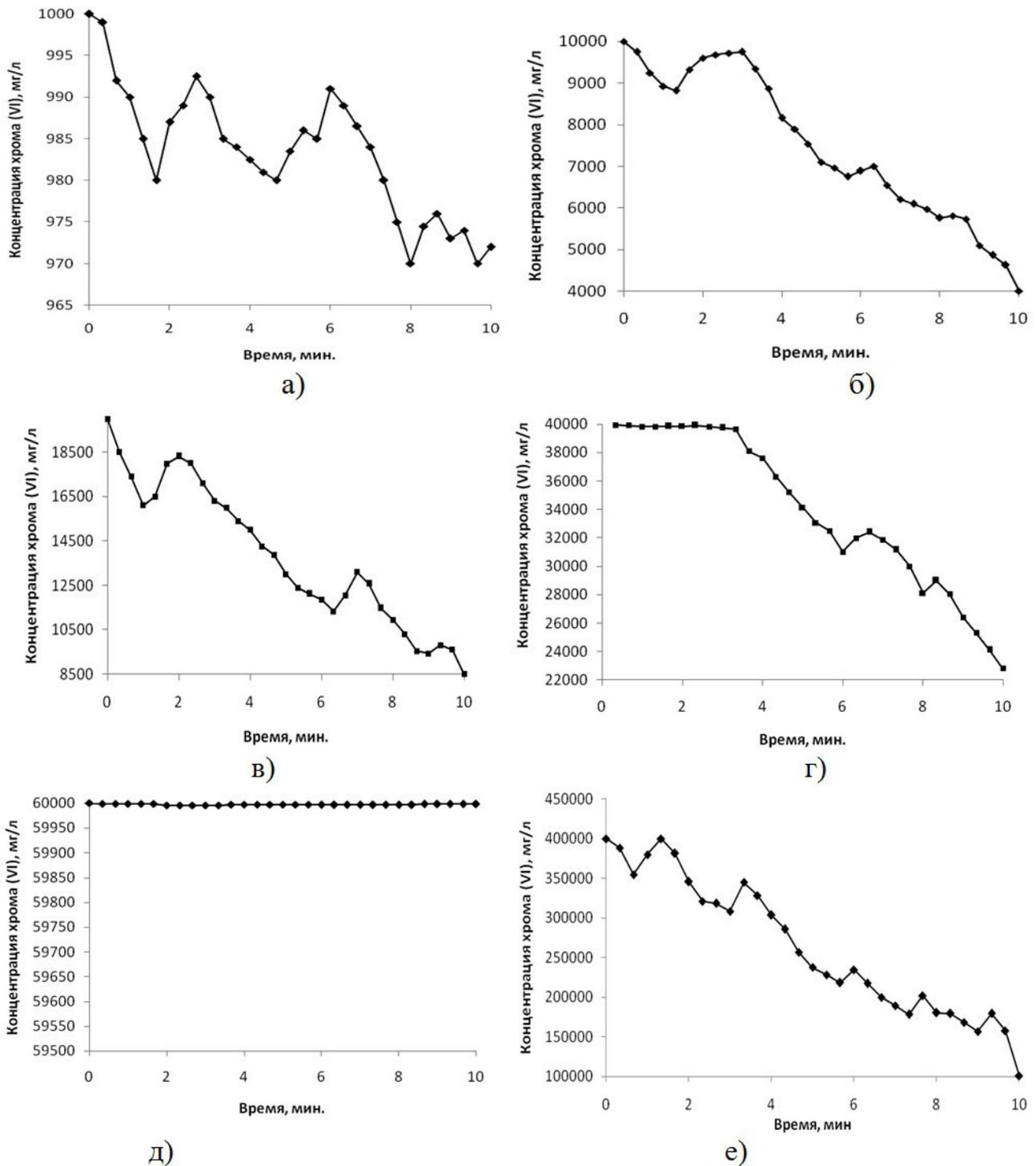
На основании ранее выполненных работ [2] для кинетических исследований в качестве базовых были выбраны следующие составы реакционной смеси:  $[\text{CrO}_3]$  1 или 20 г/л,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  0.108 моль/л (6 мл/л по концентрированной серной кислоте), стружка “сталь 3” – 800 г/л.

На рис. 1 приведены кинетические кривые изменения содержания в растворе шестивалентного хрома в первые 10 мин процесса при двух различных начальных температурах :24о и 60о С.

Обращает на себя внимание выраженный колебательный характер содержания Cr(VI) в растворе, приведенный на рисунке. При этом, если при 24°C на протяжении 10 мин. наблюдается 3 выраженных цикла колебаний: через 1, 6, 9 минут от начала процесса, то при 24°C концентрационные колебания Cr(VI) в растворе становятся более упорядоченными. Интервал между ними составляет примерно 1.5 – 2.0 мин. при практически одинаковом периодическом повышении содержания Cr(VI) в растворе в пределах 2 г/л (в пересчете на  $\text{CrO}_3$ ).

Влияние исходной концентрации хромового ангидрида на кинетику восстановления хрома (VI) приведено на рисунке 2.

Анализ, приведенных на рисунке 2 кинетических кривых показывает, что концентрационные колебания Cr(VI) в растворе при изменении начального содержания  $\text{CrO}_3$  от 1 до 40 г/л постепенно нивелируются. Особенно заметно при изученных условиях колебания концентрации шестивалентного хрома проявляются при наиболее низком исходном его содержании в системе. Видно, что начало первого колебания на рисунке 2а, 2б, 2в постепенно сдвинулось к началу процесса с 1.5 до 1.0 мин с максимумом в диапазоне 2–3 мин, начало второго приходится на время 4.5 – 6.0 мин, а третьего 8.0 – 9.0 мин. Для исходной концентрации  $\text{CrO}_3$  40 г/л заметны только два последних цикла. Следует сказать, что повышение концентрации хромового ангидрида до 400 г/л при соответствующем изменении содержания других компонентов системы не исключает общей колебательности процесса восстановления (рисунок 2е).



**Рис. 2.** Кинетические зависимости содержания  $\text{CrO}_3$  в реакционной смеси при начальной концентрации  $\text{CrO}_3$ , г/л: 1 (а), 10 (б), 20 (в), 40 (г), 60 (д), 400 (е). Концентрация серной кислоты, мл/л: 6 (а, б, в, г, д), 80 (е). Температура процесса 24°C

**Fig.2.** Kinetic curves (see Fig.1) for initial  $\text{CrO}_3$  concentrations (g/l): 1 (а), 10 (б), 20 (в), 40 (г), 60 (д), 400 (е). Concentration of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ml/l): 6 (а, б, в, г, д), 80 (е);  $t$  24°C

Влияние серной кислоты в пределах 6 - 30 г/л на кинетику восстановления  $\text{Cr(VI)}$  показано на рис. 3.

Ход приведенных кинетических зависимостей говорит об относительно слабом влиянии кислотности среды в указанных пределах на частоту колебаний концентрации шестивалентного

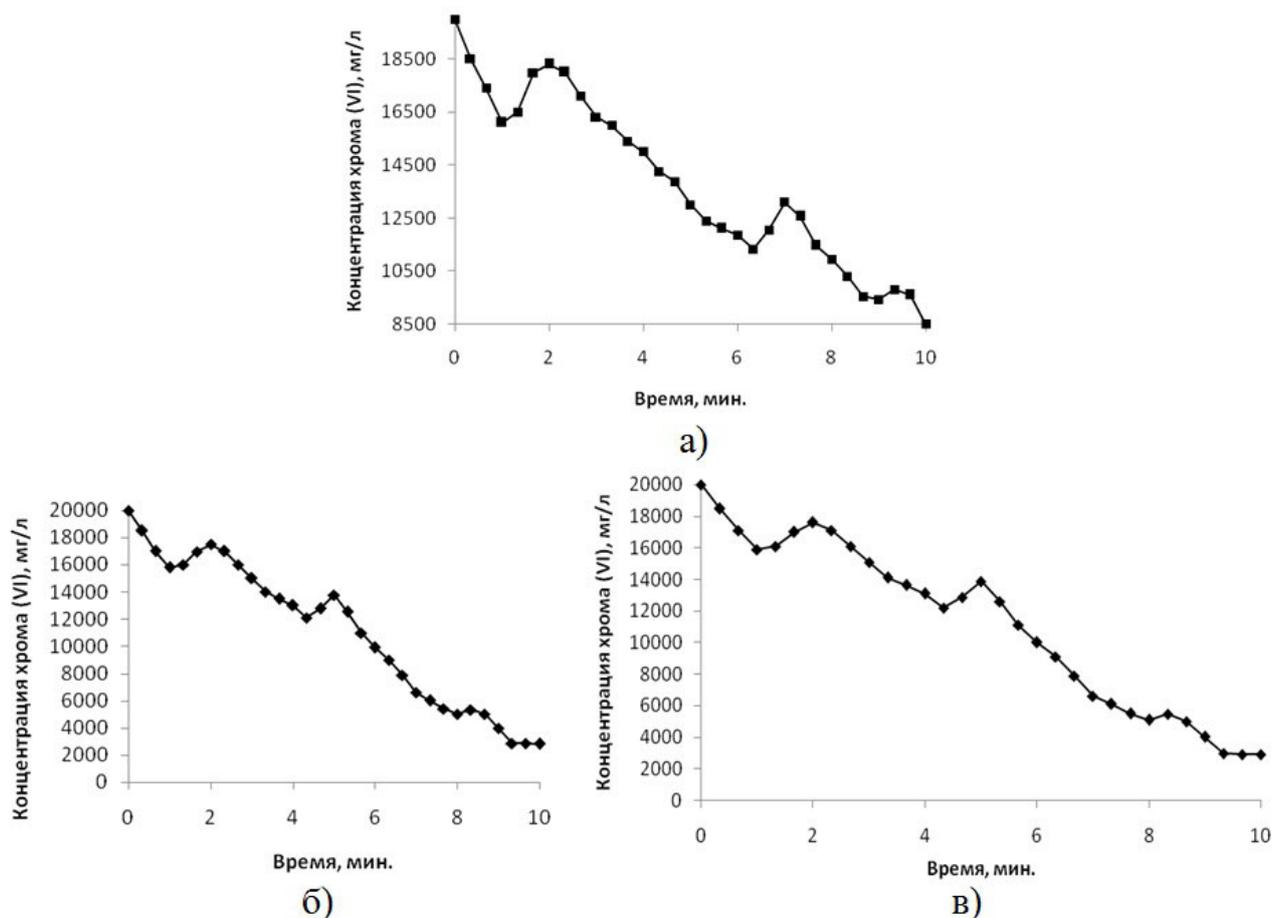


Рис. 3. Кинетические зависимости содержания Cr(VI) (в пересчете на CrO<sub>3</sub>) в реакционной смеси при исходной концентрации H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, г/л: 6 (а), 20 (б), 30 (в); t 24°C

Fig.3. Kinetic curves (see Fig.1) for initial concentration of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, g/l: 6 (а), 20 (б), 30 (в); t 24°C

хрома. В то же время видно, что с увеличением кислотности раствора величина изменения Cr(VI) в пределах одного колебательного цикла несколько снижается: примерно с 2.5 до 2.0 г/л.

Кинетические кривые содержания Cr(VI) (в пересчете на CrO<sub>3</sub>) в реакционной смеси при различной исходной концентрации стальной стружки приведены на рисунке 4.

Их анализ позволяет сделать вывод, что наличие концентрационных колебаний Cr(VI) непосредственно связано с количеством стружки, т.е. площадью ее поверхности, приходящейся на единицу объема реакционной смеси. Так увеличение добавки стружки с 50 до 300 и далее до 800 г/л приводит, во-первых, к появлению колебаний, а во-вторых, к расширению их диапазона. Следовательно, исследуемый процесс, либо целиком является гетерогенным, либо имеет выраженную гетерогенную составляющую. Отметим, что замена стальной стружки на металлическое железо приводила к результатам аналогичным изложенным выше, что

говорило об отсутствии активной роли примесей в используемой в качестве стружки “стали 3”.

Практически для всех изученных в работе составах реакционной смеси колебательность процесса восстановления Cr(VI) проявлялась при продолжительности его протекания до 60 минут, прекращаясь, как из-за снижения содержания Cr(VI) в растворе, так и изменения условий в реакторе (уменьшения содержания серной кислоты и площади активной поверхности стружки).

Анализ потенциально возможных в системе реакций говорит о сложности и многофакторности процесса в системе. При этом ряд стадий, протекание которых достаточно очевидно, можно описать несколькими химическими реакциями. Одна из них - коррозия металлического железа под действием серной кислоты.

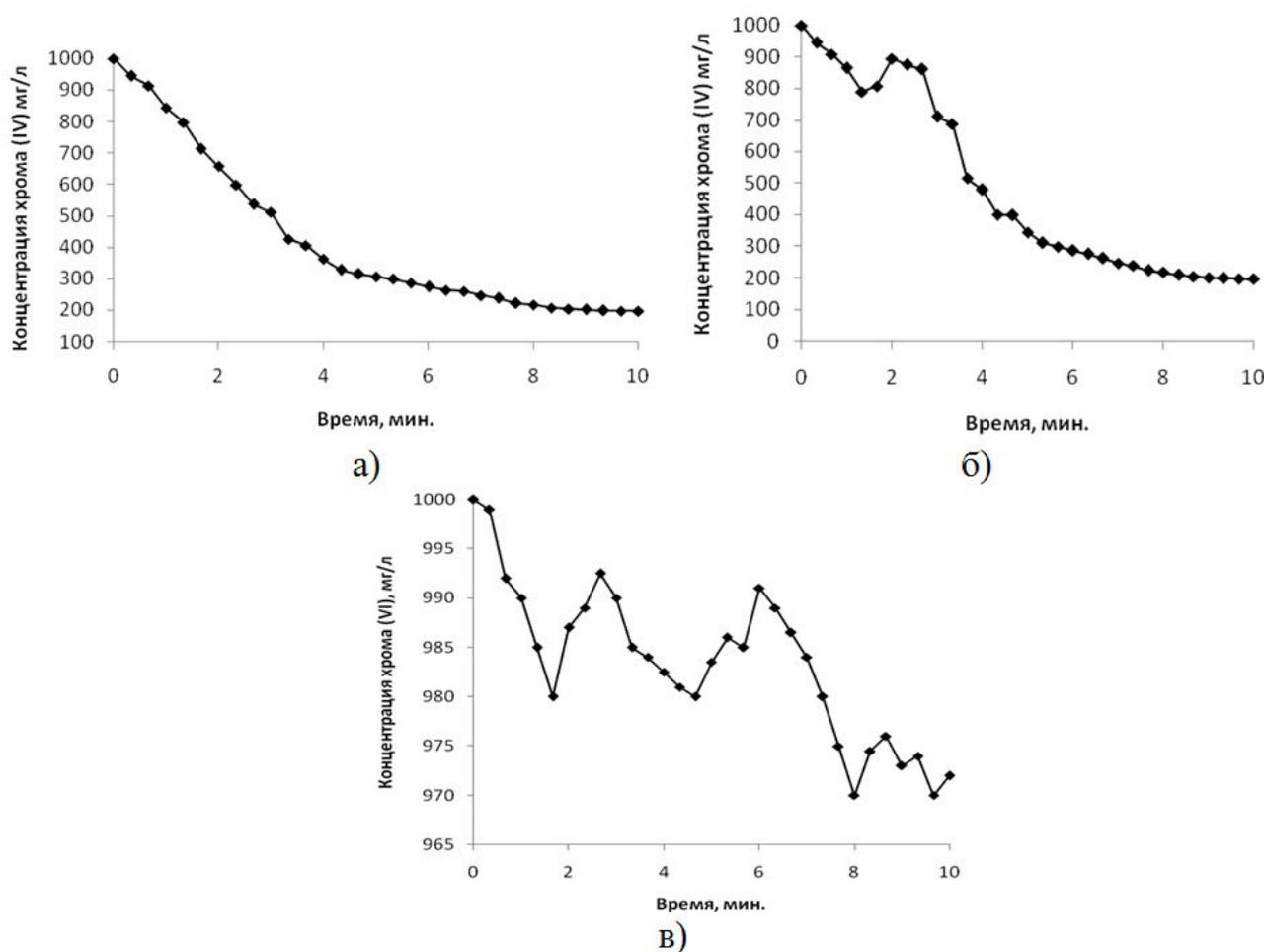
Образовавшиеся при этом ионы двухвалентного железа восстанавливают шестивалентный хром, окисляясь до трехвалентного состояния. Визуально также наблюдается выделение водорода и выпадение осадка. Предполагается, что об-

разуется железосодержащий осадок со структурой слоистых гидроксидов типа фойгерита [4, 5], в которую встраивается шестивалентный хром в виде бихромат-ионов. В ходе выделения водорода фойгеритные осадки сбрасываются с поверхности железной стружки (вблизи которой локальные значения pH более высоки) в объем раствора с более низкими значениями pH. При этом свежесформованная слабо окристаллизованная фойгеритная фаза быстро растворяется, повышая содержание шестивалентного хрома в объеме раствора. Определенные нами значения энергии активации процесса составили порядка 8,6–10,3 кДж/моль, характеризующие наличие диффузионных ограничений в реакционной системе.

Скорость процесса вхождения хрома в осадок и выхода из него, по нашему мнению, определяют ход колебаний на кинетических кривых. Учитывая сложность состава образующихся осад-

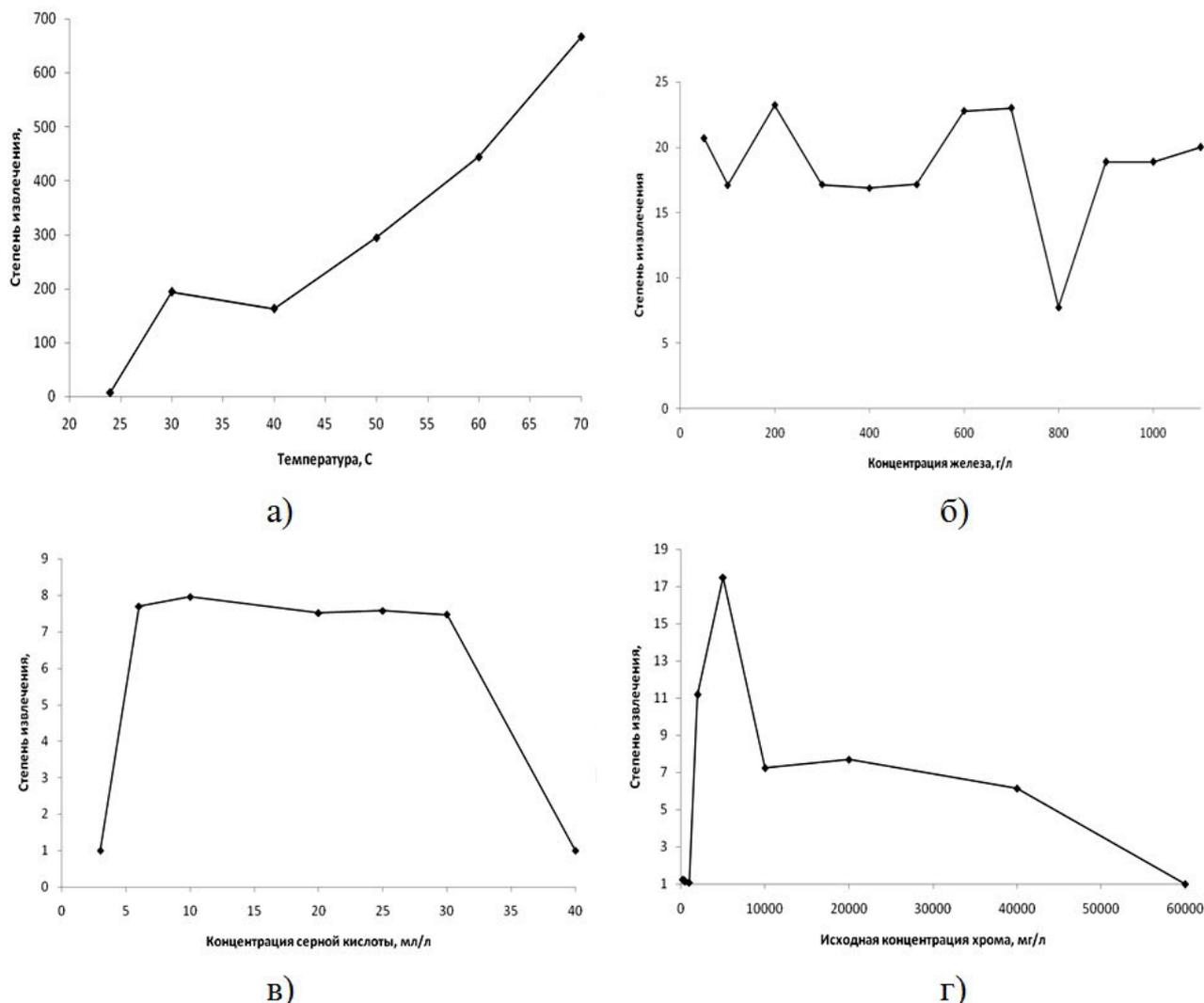
ков, скорость их разложения может значительно различаться. Повышение температуры в системе приводит к общей интенсификации процесса, в связи с чем возрастает частота колебаний. Кроме этого, ускоряется и побочная реакция травления железа с выделением водорода, который начинает активно перемешивать реакционную массу. Перемешивание может способствовать, по нашему мнению, упорядочению колебаний.

При избытке Cr(VI) сначала происходит частичная пассивация поверхности стружки (рисунок 2г до 3 минуты), а при дальнейшем его увеличении (при сохранении других условий) – полное прекращение процесса растворения железа (рисунок 2д). Концентрация серной кислоты не влияет на ход кинетической кривой в определенных пределах для каждой начальной концентрации Cr(VI). Выход за эти пределы сопровождается прекращением колебательности процесса



**Рис. 4.** Кинетические зависимости содержания Cr(VI) (в пересчете на  $\text{CrO}_3$ ) в реакционной смеси при различной исходной концентрации стальной стружки, г/л: 50(а), 300(б), 800 (в). Исходная концентрация хромового ангидрида 1 г/л,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 мл/л,  $t$  24°C.

**Fig.4.** Kinetic curves (see Fig.1) for different concentrations of steel shavings (g/l): 50(a), 300(б), 800 (в); initial concentration  $\text{CrO}_3$  1 g/l;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  6 ml/l



**Рис. 5.** Зависимость степени извлечения хрома от температуры (а); концентрации железной стружки (б); серной кислоты (в); начальной концентрации Cr(VI) (г). Базовые условия: 20 г/л CrO<sub>3</sub>, 6 мл/л H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 800 г/л железной стружки.  
**Fig.5.** Effect of temperature on the degree of Cr(VI) removal (а), iron shavings concentration (б), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (в), initial CrO<sub>3</sub> concentration (г). Initial conditions: CrO<sub>3</sub> 20 g/l; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6 ml/l; iron shavings 800 g/l

восстановления и его остановкой (недостаток серной кислоты) или вырождением его в химическое травление железа с накоплением в растворе сульфата трехвалентного хрома.

Площадь поверхности железной стружки определяющим образом влияет на число концентрационных циклов на кинетической кривой восстановления шестивалентного хрома. При относительно малом содержании стружки концентрационные циклы, как видно из рис. 4а, вообще отсутствуют.

Степень извлечения хрома из раствора оценивали в работе как отношение его исходной концентрации (в форме хромового ангидрида) в реакционной системе к конечной через 150 минут от

начала процесса. Влияние параметров процесса восстановления на степень извлечения хрома показано на рис. 5. Согласно полученным зависимостям наибольшее влияние на степень извлечения оказывает температура: при повышении температуры с 24°C до 70°C степень извлечения увеличивается с 7,7 до 670 раз. Содержание серной кислоты и железной стружки в период до 150 минут не влияют на степень извлечения. Однако по данным [3] при проведении более длительного процесса повышение содержания железной стружки может оказывать сильный эффект, увеличивая степень извлечения. Так за одну стадию процесса остаточное содержание хрома в растворе может быть снижено в 350 и 500 раз (до 6.8 и 4.8 мг/л) в

течение 24–72 часов соответственно при концентрации в реакционной смеси стальной стружки 880 г/л и серной кислоты 11 г/л.

Учитывая, что в производственных условиях довольно часто хромовые стоки содержат посторонние электролиты была исследована зависимость колебательного характера процесса от наличия примесных анионов. В результате экспериментов установлено, что хлориды в концентрации даже 0,05 г/л (по хлориду натрия) прекращают колебательный характер процесса и снижение концентрации шестивалентного хрома происходит лишь за счет восстановления его двухвалентным железом. Должного эффекта очистки при этом не наблюдается. Аналогичное действие имеет соляная кислота.

Мы предполагаем, что хлориды начинают работать как депассиваторы железа, а пассивация играет важную роль в возникновении колебательности и последующем образовании осадков, содержащих хром. Нитрат и фосфат натрия не влияют на колебательность процесса. Ацетат натрия прекращает колебательность, и причина такого действия нами не установлена.

### *Литература* *References*

1. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева. – Изд. 2-е, перераб. и доп.; М.: Глобус. 2002. 352 с.  
Vinogradov S.S. Environmentally Safe Plating Shop. Ed. by prof. Kudryavtsev V.N. 2002, 352 p.
2. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Утилизация хромосодержащих стоков. Часть 1. Структура и состав осадков при восстановлении хрома(VI) железной стружкой в сернокислых растворах. Бутлеровские сообщения. 2014. Т.37. №2. С.10–17.  
Fazlutdinov K.K., Markov V.F., Maskaeva L.N. Utilization of Chromium-containing Waste Water. Part 1. Butlerov Communications. 2014. V.37, №2, P.10–17.
3. Фазлутдинов К.К., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. Утилизация хромосодержащих стоков. Часть 2. Условия осаждения хрома(VI) стальной стружкой из сернокислых хромосодержащих растворов с образованием гидрониумярозита. Бутлеровские сообщения. 2014. Т.39. №8. С.34–39.  
Fazlutdinov K.K., Markov V.F., Maskaeva L.N. Utilization of Chromium-containing Waste Water.

Part 2. Butlerov Communications. 2014. V.39, №8, P.34–39.

4. Фазлутдинов К. К., Марков В. Ф., Горохов А. В., Маскаева Л. Н. Утилизация хромосодержащих стоков. Часть 3. Природа периодических концентрационных колебаний хрома (VI) при восстановлении стальной стружкой. Бутлеровские сообщения. 2015. Т.44. №10. С.30–39.

Fazlutdinov K.K., Markov V.F., Gorokhov A.V., Maskaeva L.N. Utilization of Chromium-containing Waste Water. Part 3. Butlerov Communications. 2015. V.44, №10, P.30–39.

5. Лавриненко Е.Н. Fe(II)–Fe(III) – слоевые двойные гидроксиды (GreenRust) // Наноструктурное материаловедение 2009. №3. С. 15–40.

Lavrinenko E.N. Fe(II)–Fe(III) – Layer-type Double Hydroxides. // Nano-structural Materials Science. 2009. №3, P. 15–40.

### *Сведения об авторах*

**Фазлутдинов Константин Камилевич**

- аспирант; кафедра физической и коллоидной химии Химико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19. Ген. директор ООО "НПП Электрохимия" г.Екатеринбург, Промзона Новосвердловской ТЭЦ, здание РСЦ, литера ЖЖЖ, 89226988813, kfazl@yandex.ru

**Марков Вячеслав Филиппович** - заведующий кафедрой, профессор, доктор химических наук

**Горохов Андрей Викторович** – студент

**Маскаева Лариса Николаевна** - профессор, доктор химических наук.

### *Information about authors*

**Fazlutdinov K.K.** - postgraduate student, Dept. of Physical and colloid chemistry, Chemical Technology Institute, Urals Federal University, Ekaterinburg, Mira St., 19. Gen. the Director of "SPE Electrochemistry", Ekaterinburg, Industrial area, Novosverdlovskaya CHP, the building of the RSTs, Litera GGG, 89226988813, kfazl@yandex.ru

**Markov V.F.** - head of the Dept., Professor, doctor of chemical Science

**Gorokhov A.V.** - student

**Maskaeva L.N.** - Professor, doctor of chemical Science.

## Календарь выставок, конференций и семинаров 2016 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. **14-я Международная Выставка технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий. 25 – 27 октября 2016 года**, Москва, КРОКУС ЭКСПО.

По вопросам участия обращаться в ООО "Примэкспо", тел. +7 812 380-60-17; 380-60-01,  
e-mail: coating@primexpo.ru; www.expo coating.ru



# ГРАНИТ-М

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ  
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ АВТООПЕРАТОРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ**

**ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ К НИМ**

**КОЛОКОЛЬНЫЕ И БАРАБАНЫЕ УСТАНОВКИ**

**ЗАПОРНАЯ АРМАТУРА И НАСОСЫ ДЛЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД**

**ЁМКОВОЕ 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



## 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 сульфаматных электролитов
- хромирование
- оловянирование и нанесение сплавов олова
- меднение из кислых и щелочно-тарtratных электролитов
- меднение печатных плат
- патимирование 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](mailto:npp-semm@yandex.ru) <http://bestgalvanik.ru>



## ООО «СОНИС»

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

### Бесцианистое щелочное меднение нового поколения

#### Процесс «ЭПИ-Бесцианмедь»!

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

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



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

## 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 разно родных 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](mailto:gtech@muctr.ru)

## **КОРИАН – 3**

### **АНАЛИЗАТОР ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

**АНАЛИЗАТОР «КОРИАН-3» ПРЕДНАЗНАЧЕН ДЛЯ:**

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

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

**В КОМПЛЕКТ АНАЛИЗАТОРА ВХОДЯТ:**

- электронный блок, работающий с компьютером;
- вращающийся электрод;
- измерительная ячейка;
- 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 электролитах 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

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, (495)495-21-57 (доб. 51-02)  
E-Mail: [popov@popovconsulting.com](mailto:popov@popovconsulting.com)  
[www.serfilcoequipment.popovconsulting.com](http://www.serfilcoequipment.popovconsulting.com)



## 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)



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, АФ, ВФ, 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

## ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ООО "БМТ"   
г. Владимир

### Технологические решения:

- Очистка сточных вод от тяжелых металлов до требуемых нормативов ПДК для слива в канализацию
- Глубокая очистка сточных вод до нормативных показателей ГОСТ 9.314-90, кат.1,2,3 «Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования» для создания экологически чистого производства с замкнутым циклом по воде
- Обезвреживание гальванических шламов
- Регенерация отработанных травильных растворов кислот и электролитов
- Переработка СОЖ, очистка моющих и обезжиривающих растворов

**Внедрено более 80 локальных и комплексных сооружений очистки сточных вод гальванических производств**



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

Россия, 600033, Владимир, ул. Элеваторная 6  
Тел.: (4922) 52-23-43, Тел./Факс: (4922) 52-23-52  
E-mail: vladimir@vladbmt.ru  
[www.zaobmt.com](http://www.zaobmt.com)



### 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](mailto:info@galvanotech.ru)

[www.galvanotech.ru](http://www.galvanotech.ru)



**Производство и поставка автоматических и ручных комплексов для нанесения покрытий и очистных сооружений под ключ.**

Euroistanbul Galvano Cihazları San. Tic. Ltd.Şti. Mermerciler Sanayi Sitesi 2. Bulvar No: 6 Beylikdüzü / İSTANBUL  
T: +90 212 549 80 26 ( 3 hat ) / F: 0 212 549 80 30 / W: [www.euroistanbul.com.tr](http://www.euroistanbul.com.tr) / M: [bilgi@euroistanbul.com.tr](mailto:bilgi@euroistanbul.com.tr)

## 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](http://www.galvanicrus.ru)

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

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

**Курсы проводятся высококвалифицированными специалистами по двум направлениям.**

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

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

Современные технологии и оборудование отечественных и зарубежных производителей.

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

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

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

**Мастер-класс: обучение работе на ячейке Хулла.**

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

**Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля.**

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

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

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

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

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

**Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации**

Сроки проведения и условия участия в 2-м полугодии 2016 года

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 44 (КГ - 44)	17 октября – 27 октября*	26600 - 00
Группа № 45 (КГ - 45)	21 ноября – 25 ноября	16600 - 00

\*Посещение Международной выставки технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий «ExpoCoating Moscow 2016»

**Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля**

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 18 (АКГ - 18)	19 сентября – 23 сентября**	16400 - 00

\*\*Посещение 8-ой Международной выставки аналитического и лабораторного оборудования, лабораторной мебели и посуды, химических реактивов («ХИМ – ЛАБ – АНАЛИТ»)

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 неорганических веществ и 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». Заселение в гостиницу - комната 609, корпус «Вега», 6 этаж. Стоимость одного места проживания составит 3000-5000 руб./сутки.

- в студ. общежитии РХТУ. Проезд: м. «Планерная», далее авт. № 88 или № 96 до ост. «97-я поликлиника» (Стоимость проживания 1500-2000 руб./сутки)

**Платежные реквизиты МОО МХО им. Д. И. Менделеева:**  
**ИНН 7710056339, р/сч. 4070381030000000060 Банк ВТБ (ПАО), г. Москва**  
**Кор/сч. 3010181070000000187, БИК 044525187, КПП 770201001**

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

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

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

**Телефон для подачи заявок и справок:**

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

**e-mail: mxo@asvt.ru      http: www.mmho.ru**

**тел/факс: (499) 978-59-90 – РХТУ им. Д.И. Менделеева.**

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

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

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

Статью необходимо представлять в электронном виде на диске (3,5" или CD) с распечаткой в одном экземпляре шрифтом Times New Roman (12-14 кегль), интервал между строками 1.5 - 2.0, или переслать по электронной почте: st.ceram@rctu.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» 2016/2; каталог стран СНГ 2016/2;  
Каталог Украины 2016/2; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2016/2.

Агентство АРЗИ. Индекс **87867**.

**В редакции также можно приобрести:**

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

*Все цены включают стоимость пересылки; НДС не облагается.*

ООО "Гальванотех" находится с 01.01.08 УСНО, № 107412 А от 31.03.2015

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

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

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

Интернет-сайт журнала: [www.galvanotehnika.info](http://www.galvanotehnika.info)

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

Банк плательщика

Сбербанк России ПАО, г. Москва <b>Банк получателя</b>	БИК Сч.№	044525225 3010181040000000225
ИНН 7708253114; КПП 770801001 ООО «Гальванотех» <b>Получатель</b>	Р/с	40702810738000034332
<b>Назначение платежа: и Полный почтовый адрес предприятия (для рассылки)</b>		

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников: [www.galvanicrus.ru](http://www.galvanicrus.ru)

## Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

### ООО "АРБАТ" (стр. 63)

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

### ООО "БМТ" (стр. 61)

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. 61)

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

### ООО "ГАЛЬВАНОХРОМ" (стр. 10)

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. 54)

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

### РОПОВ Consulting (стр. 58)

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

### НАВИКОМ (ПУЛЬСАР) (стр. 13)

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. 15)

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

### РТС Инжиниринг (стр. 12)

Москва, ул. Атарбекова, д.4; тел.: (495)  
964-47-48, факс: (495) 964-47-39; e-mail: main@rts-  
engineering.ru; http://www.rts-engineering.ru

### Euroistanbul (стр. 62)

Euroistanbul Galvano Cihazları San. Tic.  
Ltd.Sti. Mermerciler Sanayi Sitesi 2. Bulvar No: 6  
Beylikdüzü / Istanbul; tel: +90 212 549 80 26 ( 3 hat )  
/ F: 0 212 549 80 30

### Компания "СОНИС" (стр. 9, 56)

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

### ООО СЭМ.М (стр. 55)

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" ТАМБОВ ГАЛЬВАНОТЕХНИ- КА им. С.И. Лившица (стр. 11)

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

### ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр. 60)

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. 57)

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. 10)

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. 56)

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.galvanotehnika.info](http://www.galvanotehnika.info)

Заказ № 17250. 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





**Expo**  
**Coating**  
MOSCOW

25–27  
октября  
2016

Москва  
Крокус Экспо

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

### Разделы выставки:

- Подготовка и обработка поверхности
- Гальванические покрытия
- Лакокрасочные покрытия
- Защитные покрытия
- Покрытия со специальными свойствами
- Услуги по нанесению покрытий
- Контрольно-измерительное и лабораторное оборудование
- Вспомогательное оборудование и комплектующие



0+

Организаторы:



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

Забронируйте стенд:  
[expocoating-moscow.ru](http://expocoating-moscow.ru)

