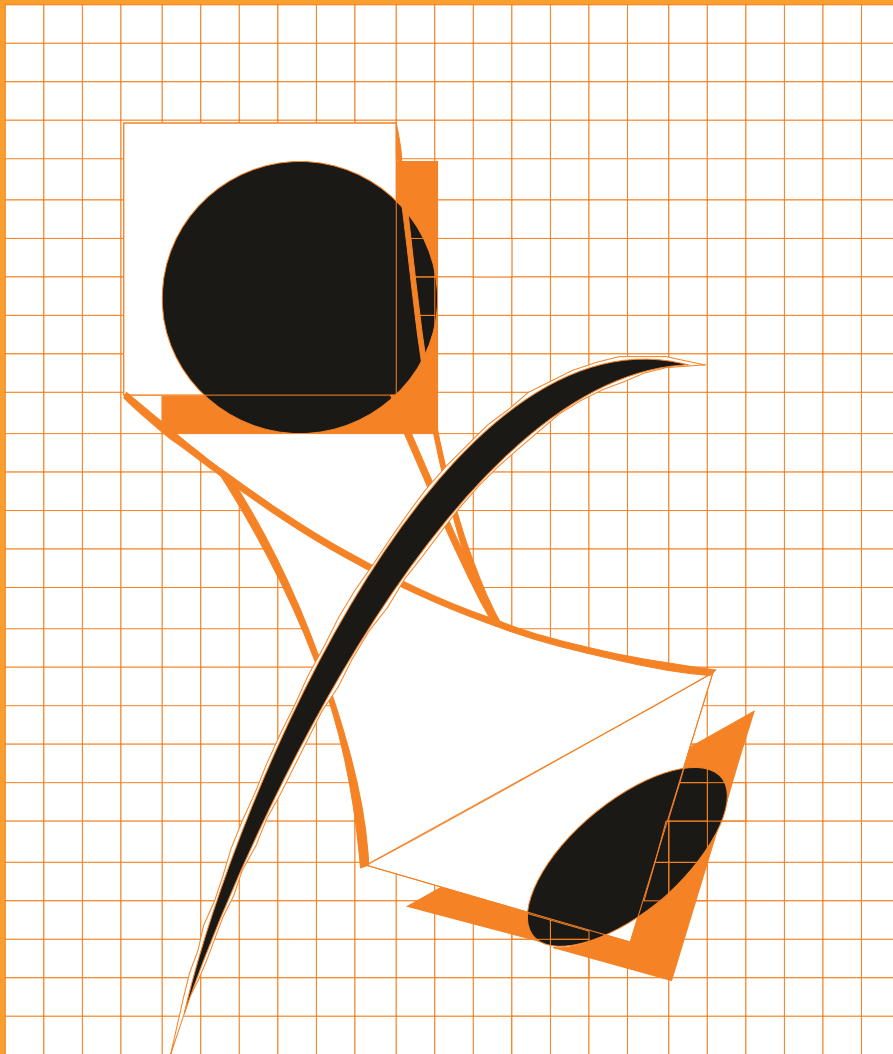


ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

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;
д.х.н. Винокуров Е.Г., 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.М., 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;
д.х.н. Парфенюк В.И. Иваново, 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;
Parfenuk V.I., Ivanovo, Russia;
Schischkina S.V., Kirov, Russia;
Skopintsev V.D., Moscow, Russia;
Smirnov K.N., Moscow, Russia;
Vinogradov S.S., Moscow, Russia;
Vinokurov E.G., 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

Интернет-сайт журнала www.galvanotehnika.info

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 4

2017 год

том XXV

Содержание

<i>Электроосаждение металлов и сплавов</i>	Применение анода -Ti/IrO₂-SnO₂/PbO₂ в растворе пассивирования кадмия Некрасова Н.Е., Кругликова Е.С., Тележкина А.В., Капустин Е.С., Кравченко Д.В.	4
	Наводороживание в бесцианистых электролитах кадмирования Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В.	10
	Влияние капролактама и акриламида на кинетику процесса электроосаждения хрома из сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) Ветлугин Н.А., Поляков Н.А.	16
<i>Методы исследований</i>	Количественное измерение пористости гальванических покрытий Салтыкова Н. А., Руденок В.А., Иванов К.А.	22
<i>Экология и ресурсосбережение</i>	Динамика ионообменного извлечения медьорганических комплексов из промывных вод гальванического производства Григорьева М.С., Жданова А.С., Нистратов А.В., Клушин В.Н., Колесников В.А.	36
<i>Композиционные покрытия</i>	Исследование процесса химического серебрения диэлектрических материалов на основе углепластика Спешилов И.О., Лазарев П.Ю., Ваграмян Т.А.	43
<i>Ответы на вопросы читателей</i>	О медном подслое при никелировании медных сплавов	48
	О восстановлении никелевого покрытия на корпуса деталей	49
	О корректировке электролита никелирования	49
	О наводороживании основы при цинковании	50
<i>Информация</i>	Курсы повышения квалификации	56-57
	Выставки, конференции, семинары	53

**ELECTROPLATING & SURFACE
TREATMENT***Published since 1992***№ 4****2017****v. XXV****Contents**

<i>Electroplating of metals and alloys</i>	The Use of Ti/IrO₂-SnO₂/PbO₂ Anode in Cadmium Passivating Solution	4
	<i>Nekrasova N.E., Kruglikova E.S., Telezhkina A.V., Kapustin E.S., Kravchenko D.V.</i>	
	Hydrogen Absorption in the Course of Cadmium Plating in Non-cyanide Baths	10
	<i>Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Kravchenko D.V.</i>	
	Effect of Caprolactam and Acrylamide on the Kinetics of Chromium Electrodeposition Process from Sulfate-Oxalate Bath	16
	<i>Vetlugin N.A., Polyakov N.A.</i>	
<i>Experimental Methods</i>	Quantitative Measurement of Porosity of Electroplated Coatings	22
	<i>Saltykova N.A., Rudenok V.A., Ivanov K.A.</i>	
<i>Environment and Resources Saving</i>	Dynamics of recovery of copper-organic complex from rinse water in plating shops by ion-exchange	36
	<i>Grigoryeva M.S., Zhdanova A.S., Nistratov A.V., Klushin V.N., Kolesnikov V.A.</i>	
<i>Composition materials</i>	A Study of Electroless Silver Plating on Nonconductors Based on Carbon Fibers	43
	<i>Speshilov I.O., Lazarev P.Yu., Vagramyan T.A.</i>	
<i>Answers for reader questions</i>	On copper underlayer prior to nickel plating on copper based alloys	48
	On the appearance of nickel coatings	49
	On the replenishment of nickel plating bath	49
	On the hydrogenation in the course of zinc plating	50
<i>Information</i>	On the training courses for plating engineers	56-57
	Congressess, Conferences, Meetings	53

УДК 628.16.067:661.183.12:669.73

Применение анода $\text{-Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{/PbO}_2$ в растворе пассивирования кадмия

**Некрасова Н.Е., Кругликова Е.С, Тележкина А.В.,
Капустин Е.С., Кравченко Д.В.**

Ключевые слова: электромембранный процесс, титановый анод, покрытие оксидами иридия и свинца, перенос через мембрану, пассивирование кадмия

Описан процесс изготовления титанового анода с двухслойным покрытием: диоксид иридия – диоксид свинца. Показано, что после его работы в течение 30 час при плотности тока $0,045 \text{ А/см}^2$ отсутствуют какие-либо признаки деструкции поверхности диоксида свинца, как и убыль массы. Изучен перенос ионов кадмия через катионообменную мембрану из хроматного раствора пассивирования в католит – раствор серной кислоты. Показано, что скорость электроосаждения кадмия из раствора серной кислоты начинает снижаться после 20-часового электролиза из-за уменьшения концентрации его ионов в анолите.

The Use of $\text{Ti/IrO}_2\text{-SnO}_2\text{/PbO}_2$ Anode in Cadmium Passivating Solution

**Nekrasova N.E., Kruglikova E.S., Telezhkina A.V.,
Kapustin E.S., Kravchenko D.V.**

Keywords: electromembrane processes, titanium anode, iridium-lead-oxide coating, transfer through membranes, cadmium passivation

Preparation and characteristics of titanium anode with double coating – iridium dioxide-lead dioxide are described (Figs. 1-4, Table 1). Prepared anode was installed into the anode compartment of the cell with a cation-exchange membrane. Anode compartment contained used cadmium passivating solution, cathodic compartment contained sulfuric acid (20 g/l). In the course of the electrolysis concentration of cadmium and trivalent chromium ions reduced in the anode compartment (Fig. 5). The rate of cadmium deposition on the titanium cathode was initially rising up, and after 20 hrs of electrolysis it started to fall down due to the transfer of the major part of cadmium ions from the anolyte into the catholyte (Figs. 6, 7). No changes in the appearance or in the mass of the anode have been recorded after 30 hrs of electrolysis. The results of the experiments have shown that the anode tested can be used in passivating solutions containing nitric acid.

Введение

Электромембранные процессы широко используются в гальванических производствах для регенерации технологических растворов и для снижения выноса компонентов технологических растворов в сточные воды [1-4]. При этом одним из важнейших объектов применения электромембранных процессов является участок кадмирования, поскольку традиционный реагентный метод обезвреживания сточных вод чаще всего не в состоянии обеспечить выполнение требований по ПДК для ионов кадмия в очищенных стоках. Причины этого - относительно высокая растворимость гидроксида кадмия (по отношению к ПДК), а также образование ионами кадмия устойчивых растворимых комплексов с молекулами аммиака, образующимися при добавлении щелочных реагентов к сточным водам, содержащим ионы аммония. В то же время процессы электрохимического кадмирования находят широкое применение в судостроении, авиационной и других отраслях промышленности. Ввиду высокой токсичности кадмия и его соединений необходимо в максимальной степени ограничить их поступление в сточные воды участка. Экономичный метод решения этой задачи, успешно используемый на многих предприятиях - это установка ванн непроточной промывки (ванн улавливания) после всех ванн с рабочими растворами, содержащими соединения кадмия. Из ванн улавливания ионы кадмия непрерывно извлекают путем электроосаждения, что позволяет во много раз уменьшить их поступление в ванны проточной промывки и из них - в сточные воды [5-7].

Второй источник поступления ионов кадмия в сточные воды - отработанные технологические растворы, подлежащие периодической замене: растворы осветления, пассивирования и снятия кадмия с бракованных деталей и подвесок. В процессе эксплуатации в них накапливаются продукты взаимодействия растворов с поверхностью кадмированных деталей, вследствие чего их периодически приходится заменять свежими. Извлечение кадмия из этих растворов электромембранным методом позволит продлить срок их службы, а также снизит занос ионов кадмия в промывные ванны [8]. Эффективность электромембранного метода извлечения соединений металлов из отработанных растворов и ванн улавливания подтверждается на примере процессов электролитического хромирования [4]. Следует, однако, отметить, что при проведении процессов извлечения ионов кадмия из технологических растворов

существует проблема выбора материала анодов. Эти растворы обычно содержат ионы нитрата, что исключает возможность использования свинцовых анодов. Опыт промышленной эксплуатации анодов из платинированного титана или ниобия показал их недостаточную устойчивость, особенно при концентрации нитрат-ионов свыше 10-15 г/л, когда срок службы покрытия толщиной 2 мкм иногда не превышал 1 года. Аноды, изготовленные путем электроосаждения толстых слоев диоксида свинца на металлическую подложку, могут разрушаться в процессе эксплуатации, по-видимому, вследствие высоких внутренних напряжений и процессов коррозии на границе пористого слоя диоксида свинца и контактирующего с ним благородного металла вследствие образования коротко-замкнутого коррозионного элемента (катод - диоксид свинца, анод - благородный металл). Однако результаты недавних предварительных экспериментов с титановым анодом, модифицированным оксидом иридия, и таким же анодом, на поверхность которого дополнительно осаждали тонкий слой диоксида свинца, показали их высокую устойчивость обоих [9].

В данной работе были проведены лабораторные испытания такого анодного материала - титана с оксидно-иридиевым покрытием, на который осаждали тонкий слой диоксида свинца.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был выбран используемый в промышленности раствор пассивирования кадмия, содержащий $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10-25 г/л, Na_2SO_4 10-20 г/л, HNO_3 10-20 г/л. В процессе эксплуатации в нем снижается концентрация ионов бихромата, а также накапливаются ионы кадмия и трехвалентного хрома. Исследуемый образец этого раствора находился в анодной камере двухкамерного электролизера. Катодом служил раствор серной кислоты с концентрацией 20 г/л. Объем растворов в анодной и катодной камерах - по 200 мл. Анодная и катодная камеры были разделены мембраной МК-40ИЛ; площадь мембраны 71 см².

Площадь поверхности подготовленного анода составляла 11 см². Катодом служила титановая пластинка с площадью поверхности 37 см². Электролиз раствора пассивирования проводили с перерывами в течение нескольких дней при комнатной температуре и силе тока 0,5 А, что соответствует анодной плотности тока 0,045 А/см² и катодной плотности тока 0,014 А/см². Во время перерывов катод и анод оставались в катод-

ной и анодной камерах. По окончании очередного периода электролиза электроды промывали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали. После взвешивания порошкообразный кадмий удаляли с поверхности с катода, и оба электрода взвешивали. До очередного периода электролиза электроды хранили на воздухе. Периодически в пробах анолита определяли концентрацию ионов трехвалентного хрома.

Для формирования оксидно-иридиевого покрытия на поверхности анода титановую пластинку активировали в 0,5 М растворе фтористоводородной кислоты до начала выделения водорода, наблюдающегося визуально. Это позволяло освободить поверхность титана от существующего на ней плотного оксидного слоя. Затем на поверхность подготовленного образца наносили раствор (0,05 мл/см²), содержащий гексахлороловянную кислоту (150 г/л, считая на металл) и гексахлорoirидиевую кислоту (105 мг/л, считая на металл). Таким образом расход иридия на обработку 1 м² анодной поверхности составлял около 50 мг. Обработанные аноды подвергали термической обработке в течение 30 мин при температуре 450°C.

После этого на поверхность подготовленного анода осаждали слой диоксида свинца из раствора, содержащего 100 г/л нитрата свинца и 9,4 г/л азотной кислоты, при анодной плотности тока 0,1 А/см². Средняя толщина наносимого слоя PbO₂ составила ~ 10 мкм.

Результаты и их обсуждение

Изучение поверхностного слоя анода. Рентгенофазовый анализ поверхности изготовленных анодов показал, что при электролизе была получена тетрагональная модификация β-PbO₂. Измерения истинной площади поверхности, проведенные методом БЭТ, показали, что удельная поверхность β-PbO₂ составляет 0,17±0,05 м²/г; по модели сфер равного диаметра это соответствует среднему размеру частиц ~6 мкм. Приведенное значение следует считать ориентировочным, поскольку при анодной электрокристаллизации происходит сращивание частиц диоксида свинца, приводящее к тому, что в полученном электродном осадке присутствуют как относительно маленькие частицы, так и их крупные агломераты. Согласно данным сканирую-

щей электронной микроскопии осадок имеет глобулярное строение (рис. 1):

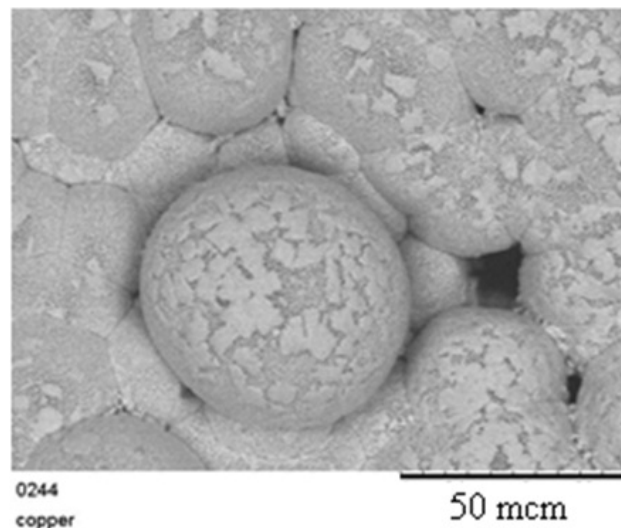


Рис. 1. СЭМ-изображение поверхности анода
Fig. 1. SEM-image of the anode surface

Исследование поверхностных слоев полученных электродов методом РФЭС дало, представленные в таблице 1.

Количество кислорода в поверхностных слоях осадков несколько больше по сравнению со стехиометрической формулой PbO₂, что, по-видимому, связано с адсорбцией молекул воды гидрофильной поверхностью диоксида свинца. Обнаружение иридия в поверхностных слоях осадка связано с дефектностью осажденного слоя PbO₂ - с наличием в нем сквозных пор и трещин. Однако общее количество иридия относительно мало, следовательно, в процессе электролиза будет «работать» основная масса диоксида свинца, хотя нельзя исключить и протекание анодных реакций на подслое IrO₂ [10].

Установление валентного состояния элементов в поверхностных слоях электродов затруднено по двум следующим причинам. Во-первых, исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводилось методом ex situ, и за время хранения образцов на воздухе в их поверхностных слоях могли произойти изменения степеней окисления входящих в него элементов. В условиях работы электрода под воздействием анодной поляризации они могут быть и иными. Во-вторых, под воздействием рентгеновского излучения может происходить частичное разложение PbO₂. По

Таблица 1. Состав поверхностного слоя у полученного анода
Table 1. Composition of surface layer on the prepared anode

Элемент	Pb	O	Ir
x, ат.% at %	20.3	77.5	2.2

этим причинам данные, приводимые ниже, следует рассматривать как ориентировочные. [7]

По спектрам РФЭС высокого разрешения установлено, что кислород в составе поверхностных слоев диоксида свинца находится в трех различных химических состояниях:

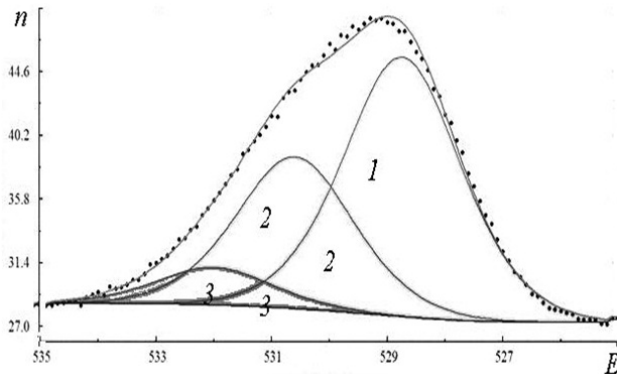


Рис. 2. Спектр РФЭС высокого разрешения O1s. Пики, полученные при разложении спектра, соответствуют; 1 – оксидам; 2 – гидратированным оксидам; 3 – протонированным гидратированным оксидам. E – энергия связи (эВ), n – интенсивность (относительные единицы)

Fig. 2. XP-spectrum of high resolution O1s. Peaks observed correspond to: 1, oxidized, 2, hydrated oxides, 3, protonated hydrated oxides, E, binding energy (eV), n, intensity (relative units)

Повышенное содержание кислорода в поверхностных слоях осадков объясняется адсорбцией воды поверхностью диоксида свинца.

Свинец и иридий находятся в различных валентных состояниях:

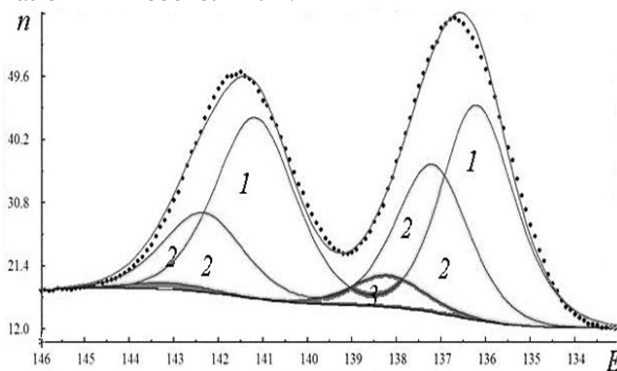


Рис. 3. Спектр РФЭС высокого разрешения Pb 4f: 1 - Pb(II), 2, 3 - Pb(IV), E – энергия связи (эВ), n – интенсивность (относительные единицы)

Fig. 3. XP-spectrum of high resolution Pb 4f: 1 - Pb(II), 2, 3 - Pb(IV) [11], E, binding energy (eV), n, intensity (relative units)

Известно, что оксид свинца(IV), полученный электроосаждением, всегда нестехиометричен, что и объясняет его электропроводность. Поэтому наличие атомов свинца в различных степенях окисления, в принципе, ожидаемо. То же самое, по-видимому, относится и к иридию. Переход

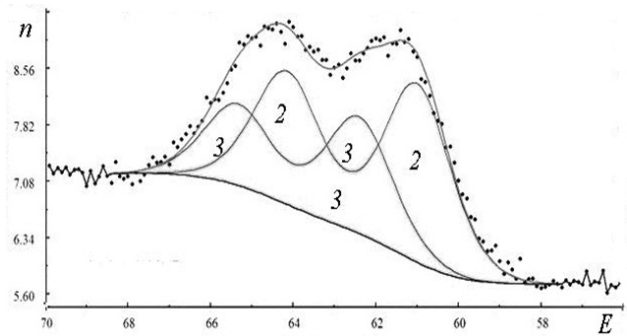


Рис. 4. Спектр РФЭС высокого разрешения Ir 4f. 2 – Ir(III), 3 – Ir(IV). E – энергия связи (эВ), n – интенсивность (относительные единицы)

Fig. 4. XP-spectrum of high resolution Ir 4f. 2, Ir(III), Ir(IV). E binding energy (eV), n, intensity (relative units)

Ir (IV) ↔ Ir (III) в оксидном материале происходит достаточно быстро. Перенос избыточного количества оксид-ионов (O^{2-}) из фазы оксида титана и объясняет то обстоятельство, что неэлектропроводный слой TiO_2 , препятствующий работе анода, не образуется при его модификации небольшими количествами диоксида иридия

Перенос ионов кадмия в катодит и их разряд на катоде. На рисунках 5 и 6 показано изменение количества выделившегося на катоде кадмия в процессе электролиза и изменение скорости осаждения кадмия на катоде. Можно отметить следующие особенности этого процесса:

1) На начальной стадии наблюдается быстрое увеличение количества выделившегося кадмия, что связано с полным отсутствием его ионов в катодите до начала электролиза.

2) К концу двадцатого часа скорость выделения кадмия достигает максимума, а затем начинает снижаться, по-видимому, из-за снижения скорости его поступления из анодной камеры в результате существенного снижения концентрации его ионов в анолите. Таким образом, можно констатировать, что значительная доля ионов кадмия, содержащихся в растворе пассивирования, к этому моменту уже перешла в катодную камеру. Следует отметить, что для проведения экспериментов специально был использован раствор пассивирования, мало находившийся в эксплуатации. Это позволило более точно оценить эффективность процесса извлечения при низких концентрациях ионов кадмия в растворе пассивирования. С учетом количества кадмия, выделившегося на катоде за все время электролиза (30 час), находим, что концентрация его ионов в анолите снизилась на 4 г/л. Таким образом, можно считать, что начальная их концентрация в растворе пассивирования была близка к 5–6 г/л.

Таким образом, можно констатировать, что использованный в данной работе метод позволяет осуществить почти полное извлечение ионов кадмия из раствора пассивирования. Проведение процесса извлечения кадмия в непрерывном режиме позволит поддерживать концентрацию ионов кадмия на низком уровне и тем самым предотвратить увеличение выноса кадмия в промывные ванны, что имеет место при обычном методе эксплуатации растворов пассивирования. Кроме того, электрохимическая обработка раствора пассивирования обеспечит непрерывное окисление ионов трехвалентного хрома в хромат и тем самым увеличит срок эксплуатации раствора, а возможно, полностью устранил необходимость периодической замены отработанного раствора свежим. Для решения этой задачи потребуются замена двухкамерной ячейки трехкамерной, в катодной камере которой будет находиться раствор гидроксида натрия, а в средней - раствор сульфата натрия.

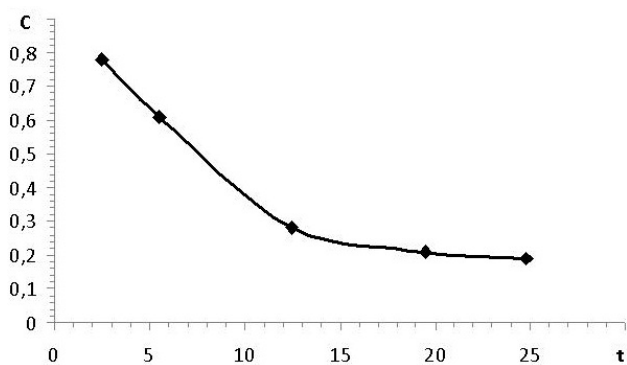


Рис. 5. Зависимость концентрации трехвалентного хрома C (г/л) от времени проработки раствора t (ч)

Fig.5. Chromium(III) concentration C (g/l) as a function of electrolysis time t (hrs)

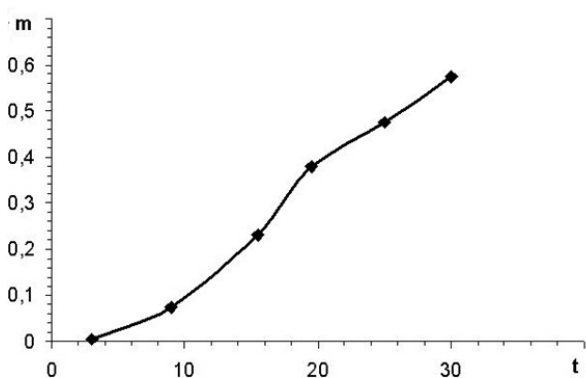


Рис. 6. Зависимость массы кадмия, выделившегося на катоде от продолжительности электролиза

Fig.6. Amount of deposited cadmium, (g) as a function of electrolysis time t (hrs)

Поведение ионов хрома (III). В отличие от ионов кадмия ионы хрома не только переносят-

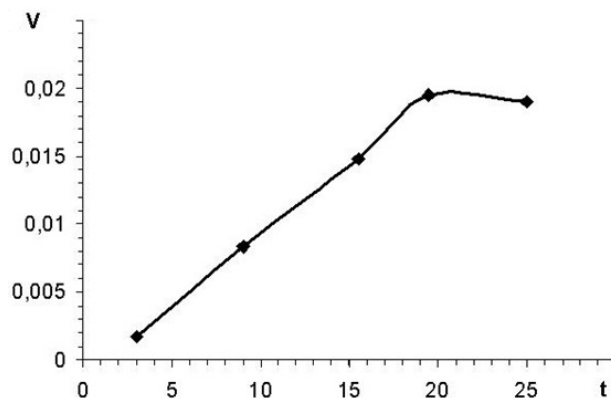


Рис. 7. V - Зависимость скорости извлечения кадмия (г/ч) от t - времени (ч)

Fig. 7. Cadmium deposition rate V (g/hr) as a function of electrolysis time

ся через мембрану в католит, но и окисляются на аноде. Для 100%-ной регенерации раствора пассивирования было бы желательно избежать по возможности потерь ионов трехвалентного хрома, возникающих в результате их переноса в католит. Ввиду этого при проектировании промышленной установки целесообразно увеличивать отношение поверхности анода и поверхности мембраны, способствуя тем самым увеличению доли тока, расходуемой на процесс окисления ионов хрома(III) и уменьшению доли, расходуемой на их перенос в католит.

Заключение

1. Титановый анод с покрытием из оксидов иридия и свинца показал себя вполне устойчивым в краткосрочных испытаниях в режиме высокой анодной плотности тока
2. Показана возможность снижения выноса ионов кадмия из ванн пассивирования в ванны промывки с помощью электромембранного процесса.

Список литературы

References

1. Kruglikov S.S., Kruglikova E. S. Operation of Passivating Solutions without Periodic Dumping. Industrial Experience. Proceedings NASF SUR/FIN'2011 Conference. 14-17 June, 2011, Rosemont, IL, USA, p. 837-844.
2. Кругликов С. С., Колмаков А. И., Тураев Д. Ю., Малоотходный процесс цинкования из цинкатного электролита. Гальванотехника и обработка поверхности, 2012, т. 29, № 4, с. 62-68. [Kruglikov S.S., Kolmakov A.I., Turaev D.Yu. Low-waste Zinc Plating Process from Zincate Bath. Gal'vanotekhnika i Obrabotka Poverhnosti, 2012, v. 20, No 4, p. 62-68.

3. Кругликов С.С., Колотовкина Н.С., Применение погружных электрохимических модулей для очистки электролитов хромирования от ионов железа и других катионных примесей. Гальванотехника и обработка поверхности, 2013, т. 21, № 3, с. 63-66. [Kruglikov S.S., Kolotovkina N.S., The Use of Immersed Electrochemical Modules for the Removal of Iron and Other Cationic Impurities from Chromium Baths. Gal'vanotekhnika i Obrabotka Poverhnosti, 2013, v. 21, No 3, p. 63-66.]

4. Кругликов С.С. Применение электромембранных процессов в технологии электролитического хромирования. Мембраны и мембранные технологии 2016 т. 5\6, № 3, С. 305-312. [Kruglikov S.S. The Use of Electromembrane Processes in Chromium Plating Technology. Petroleum Chemistry, 2016, V. 56, No 4. P. 976-983.]

5. Кругликов С. С., Кочергина Л.И., Белкина Л.Н., Яшина О.А., Опыт промышленной эксплуатации погружных электрохимических модулей в ваннах улавливания после операций кадмирования и хромирования. Гальванотехника и обработка поверхности. 2005. Т. 13, №1. С. 69-73. [Kruglikov S.S., Kochergina L.I., Belkina L.N., Yashina O.A. Industrial Experience of the Operation of Immersed Electrochemical Modules in Cadmium and Chromium Plating Tanks. Gal'vanotekhnika I Obrabotka Poverhnosti. 2005, n. 13, Nj 1, p. 69-73.]

6. Kruglikov S.S., Sirotkin V.I., Kolotovkina N.S., Turaev D.Y. Removal Of Cadmium and Cyanide Ions from Rinse Water in Plating Shops. Proc. NASF SUR/FIN'2006 Conference, Milwaukee, USA, 18-21, Sept., P. 474-483

7. Kruglikov S.S. The Use of Electrochemical Modules (IEMs) in Plating Industry. Proc. NASF SUR/FIN'2006 Conference Milwaukee, USA. 18-21 Sept. 2006, P. 432-435.

8. Сироткин В.И., Казакова К.В., Кругликов С.С., Извлечение ионов кадмия из раствора снятия кадмиевых покрытий и промывных вод. Гальванотехника и обработка поверхности. 2005. Т. 13, № 3. С. 33-38. [Sirotkin V.I., Kazakova K.V., Kruglikov S.S., Recovery of Cadmium Ions from Cadmium Stripping Solutions and Rinse Water. Gal'vanotyekhnika I Obrabotka Poverhnosti, 2005, v. 13, No 3, p. 33-38.]

9. Кругликов С.С., Тележкина А.В., Капустин Е.С., Кравченко Д.В., Анодные материалы для электролиза хроматно-нитратных растворов. Гальванотехника и обработка поверхности. 2017. Т. 25. № 3. С. 37-40. [Kruglikov S.S., Telezhkina A.V., Kapustin E.S., Kravchenko D.V.

Anode Materials for The Operation in Chromate-Nitrate Solutions. Gal'vanotekhnika i Obrabotka Poverhnosti, 2017, No 3, p. 37-40.]

10. Капустин Е.С., Назаров И.С., Кладити С.Ю., Кузнецов В.В., Электроосаждение оксидов свинца модифицированных соединениями молибдена. Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 1 (160). С. 70-72. [Kapustin E.S., Nazarov I.S., Kladiti S. Yu., Kuznetsov V.V. Electrodeposition of Lead Oxides Modified by Molybdenum Compounds, Uspekhi v Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii, 2015, v. 29, No 1 (160), p. 70-72.]

Сведения об авторах

Некрасова Наталия Евгеньевна - к.т.н., доцент, кафедра физической химии РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь; e-mail: madjerre@mail.ru, tel. +7 9164187546.

Кругликова Елена Сергеевна - к.х.н., доцент, кафедра Экологической безопасности технических систем, Московский политехнический университет, Москва, 107023, Б.Семеновская ул., 38., e-mail 1321260@mail.ru, телефон 89161321260.

Тележкина Алина Валерьевна – аспирантка, кафедра ТНВиЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: cianic-acid@yandex.ru; телефон 89254172342.

Капустин Егор Сергеевич – аспирант, кафедра Общей и неорганической химии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: egorkapus@gmail.com; телефон 89998296860

Кравченко Дмитрий Владимирович – аспирант, кафедра ТНВиЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева; телефон 89099543024

Information about authors

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

Kruglikova Elena S. - ass. Prof., Ph.D. Moscow Potytech. Inst., e-mail: 1321260@mail.ru

Telezhkina Alina V. - post-graduate student, Mendeleev University, Department of Inorganic Technology and Electrochemical Engineering, E-mail: cianic-acid@yandex.ru

Kapustin Egor S. - post-graduate student. E-mail: egorkapus@gmail.com; tel. 89998296860

Kravchenko Dmitry V. - post-graduate student. Tel. 89099543024

УДК 621.357.7

Наводороживание в бесцианистых электролитах кадмирования

Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Кравченко Д.В.

Ключевые слова: покрытие, кадмий, сульфатно-аммонийные электролиты, добавки, кроющая способность, наводороживание, прочностные и пластические характеристики.

Работа посвящена изучению влияния добавок ЦКН-04 и ЦКН-04С на процесс наводороживания в сульфатно-аммонийном электролите кадмирования.

Hydrogen Absorption in the Course of Cadmium Plating in Non-cyanide Baths

Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Kravchenko D.V.

Key words: electrocoating, ammonium sulfate based baths, additives, covering power, hydrogen absorption, mechanical characteristics.

Cadmium plating from ammonium sulfate bath containing TSKN-04 and TSKN-04C as additives was studied paying special attention to the hydrogenation of the steel base. Effects of hydrogenation on the strength and elasticity of steel base have been studied for a number of steel types (Tables 1-4). Hydrogen absorption by steel base was shown to be very small in the presence of above-mentioned additives (Figs. 1-4). Results obtained allow to recommend this bath for plating cadmium on high-strength and spring steels.

Введение

Кадмиевые покрытия в настоящее время востребованы в некоторых стратегически важных отраслях, например в военной отрасли, и, в частности, в области тактических и стратегических вооружений. В первую очередь эта востребованность обусловлена высокой коррозионной стойкостью кадмия в сочетании с хорошей защитной способностью по отношению к стальным изделиям, особенно в условиях влажного морского климата, что обеспечивает надежность изделия при хранении и эксплуатации.

Лучшими электролитами для нанесения кадмиевых покрытий до сих пор считаются цианидные, они обладают высокой кроющей способностью и стабильностью при эксплуатации. Однако их применение в современном производстве сильно ограничено наличием в составе цианистого натрия, являющегося сильнодействующим ядовитым веществом (СДЯВ). В связи с этим некоторые предприятия оборонной отрасли проявляют большой интерес к разработкам, исключающим применение цианидов, при сохранении таких технологических свойств электролитов, как крою-

щая способность, равномерность распределения покрытия по сложному профилю.

К таким электролитам относится разработанный на кафедре ТНВиЭП Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева совместно с фирмой НПП «СЭМ.М» сульфатно-аммонийный электролит кадмирования с добавками ЦКН-04 и ЦКН-04С [1 - 4].

Кроме равномерности распределения покрытия на свойства изделия влияет степень наводороживания подложки и самого покрытия в процессе его нанесения, а также возможность удаления водорода путем термообработки. Наибольшую опасность представляет водород, внедренный в стальную основу, поскольку приводит к существенному ухудшению прочностных и пластических характеристик, особенно для высокопрочных и пружинных сталей, например 30ХГСА, 65С2ВА и прочих [5 - 9]. В связи с этим данная работа посвящена изучению влияния добавок ЦКН-04 и ЦКН-04С на процесс наводороживания в сульфатно-аммонийном электролите кадмирования.

Методика эксперимента

Для определения степени наводороживания стальных образцов проводили испытания механических свойств образцов на испытательной машине Zwick/Roell Z100 по ГОСТ 1497-84 [10].

Определение склонности образцов с нанесенным кадмиевым покрытием к замедленному хрупкому разрушению (ЗХР) проводилось на образцах из стали 30ХГСА с искусственно созданными концентраторами напряжений (клинообразный надрез по середине длины образца) по режиму статического напряжения на машине ZST 3/3 (3000 кг) при напряжении (80–70% от предела прочности при разрыве образцов).

С целью получения сведений о влиянии нанесения кадмиевого покрытия из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04, ЦКН-04с на изменение механических свойств стали 30ХГСА, на образцы наносили кадмиевое покрытие толщиной 15–20 мкм при плотности тока 2,5 - 3 А/дм². Обезводороживание кадмированных образцов осуществляли в лабораторной муфельной печи при температуре 200°С в течение 2 часов.

Количественное определение водорода на стальных образцах проводили в вакуумном анализаторе Galileo G8. В качестве образцов использовались:

- пластины из углеродистой стали марки 30ХГСА, размеры образцов перед покрытием 6х60х1 (мм), 4 штуки в партии,

- проволока из стали 65С2ВА, размеры образцов перед покрытием: Ø 5мм, высота 60 мм, 4 штуки в партии.

Для количественного определения водорода два образца от партии образцов с нанесенным кадмиевым покрытием толщиной 15–20 мкм подвергались термообработке в атмосферной печи для обезводороживания при температуре 200°С в течение 2-х часов. Оставшиеся два образца термообработку не проходили. Затем один термообработанный и один не термообработанный образец с кадмиевым покрытием помещались в раствор щелочного снятия покрытия (без выделения водорода). Далее каждый из образцов отдельно размечался под размер тигля анализатора водорода (6х6х1 мм) и вырезался ножницами.

Во встроенной импульсной печи происходило сплавление образца, при этом происходило измерение содержания водорода (другие газы в этот момент не определяются).

Система детектирования в анализаторе состоит из прецизионной термостабилизированной термокондуктометрической ячейки для анализа водорода, которая автоматически регулирует их базовый сигнал во время паузы между измерениями. Все мешающие компоненты отфильтровываются с помощью реагентов еще до того, как они попадут на детектор.

Обсуждение результатов

Определение степени наводороживания основы стальных образцов и влияние технологии нанесения кадмиевого покрытия на механические свойства стали 30ХГСА.

Важным фактором, способным снизить механические свойства сталей, является наводороживание. Наводороживание сталей вызывает уменьшение их пластических характеристик при кратковременном разрыве и приводит к снижению длительной прочности под нагрузкой. Такое изменение механических свойств принято связывать с водородной хрупкостью [5]. Водород, диффундирующий в кристаллическую решетку металла, способен взаимодействовать с различного рода дефектами, имеющимися в металле. Накопление водорода в дефектах металла вызывает значительное ухудшение эксплуатационных характеристик материала [9].

Наиболее опасно влияние водородной хрупкости проявляется при наводороживании высокопрочных и закаленных сталей. Для углеродистых сталей вероятно взаимодействие водорода с углеродом с образованием углеводородных соединений, что может приводить к необратимым изменениям структуры.

Водород может диффундировать в стальную подложку при проведении операций подготовки поверхности (катодное электрообезжиривание, травление, активация), так и при нанесении покрытия [5, 6]. Количество водорода, выделяющегося совместно с осаждением кадмия на катоде, зависит от выхода по току кадмия. Выход по току выражает процентную долю полезного расхода тока, затраченного на осаждение кадмия. Остальная часть тока расходуется на побочные процессы, прежде всего на выделение водорода [9].

Для изучения влияния технологии нанесения кадмиевого покрытия на механические свойства стали 30ХГСА были подготовлены заготовки для образцов с последующей термообработкой на прочность $\sigma_B = 110 \div 130$ кгс/мм² (1079÷1275 МПа) по режиму: закалка 900 °С, выдержка 30 минут, охлаждение в масле, отпуск 520 °С 1 час, охлаждение на воздухе. После проведения термообработки из заготовок были изготовлены образцы для исследования стандартных механических свойств и для испытаний на склонность к замедленному хрупкому разрушению (ЗХР) [10].

Замедленное хрупкое разрушение (ЗХР) нагруженных стальных деталей и узлов с ис-

кусственно созданными концентраторами напряжений, происходит в условиях эксплуатации изделия в результате длительного действия статических нагрузок [7]. Ранее установлено [8, 10], что развитие ЗХР характерно для высокопрочных сталей, содержащих мартенсит: мартенситостареющих, мартенситных и метастабильных аустенитных сталей.

На образцы наносили кадмиевое покрытие, из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии композиции ЦКН-04, толщиной 15-20 мкм при плотности тока 2,5 - 3 А/дм². Обезводороживание кадмированных образцов осуществляли в лабораторной муфельной печи при температуре 200°С в течение 2 часов. Полученные данные представлены в таблице 1.

Данные по изменению механических свойств образцов из стали 30ХГСА с кадмиевым покрытием после проведения термообработки представлены в таблице 2.

Механические свойства образцов из стали 30ХГСА с кадмиевым покрытием (15-20 мкм), нанесенным из сульфатно-аммонийного электролита с добавлением ЦКН-04 (10 мл/л) в присутствии композиции ЦКН-04с (7 мл/л), после проведения термообработки в лабораторной муфельной печи

Таблица 1. Механические свойства термообработанных образцов из стали 30ХГСА до нанесения покрытия

Table 1. Mechanical characteristics of unplated steel samples (30 HGSA) subjected heat treatment

№ п/п	Маркировка Designation	Диаметр Ø, мм Diameter, mm	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа Yield strength, MPa	Временное сопротивление σ_B , МПа Ultimate strength, MPa	Относительное удлинение δ_5 , % Relative elongation, %	Относительное сужение ψ , % Relative thinning, %
1	1	5,00	1030	1130	14,5	55,0
2	2	5,00	1030	1130	15,0	55,5
3	3	4,99	1020	1140	16,0	56,0

Таблица 2. Механические свойства термообработанных образцов из стали 30ХГСА с кадмиевым покрытием, полученным из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04с

Table 2. Mechanical characteristics of unplated steel samples (30 HGSA) with cadmium coating deposited from ammonium sulfate bath with TSKN-04 and TSKN-04c additives

№ п/п	Режим обезводороживания Dehydration regime	Диаметр Ø, мм Diameter, mm	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа Yield strength, MPa	Временное сопротивление σ_B , МПа Ultimate strength, MPa	Относительное удлинение δ_5 , % Relative elongation, %	Относительное сужение ψ , % Relative thinning, %
1	200 С 2 ч	4,98	1030	1130	15,0	56
2		5,01	1020	1130	14,5	56
3		5,01	1020	1120	15,0	56

Таблица 3. Механические свойства образцов из стали 30ХГСА с кадмиевым покрытием в присутствии композиции ЦКН-04с после проведения термообработки
Table 3. Mechanical characteristics of unplated steel samples (30 HGSA) with cadmium coating deposited from ammonium sulfate bath after thermal treatment of plated specimens

№ п/п	Маркировка Designation	Диаметр Ø, мм Diameter, mm	Условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, МПа Yield strength, МПа	Временное сопротивление σ_B , МПа Ultimate strength, МПа	Относительное удлинение δ_5 , % Relative elongation, %	Относительное сужение ψ , % Relative thinning, %
1	1	5,02	1020	1120	15,0	56,0
2	2	5,02	1010	1120	16,5	57,0
3	3	5,01	1020	1120	17,0	57,0

Таблица 4. Результаты испытаний ЗХР.
Table 4. Results of test ЗХР

Вид покрытия, Режим обезводороживания Coating type, conditions of dehydrogenation	Маркировка Designation	$0,8\sigma_B^H$, МПа МПа	Площадь сечения S_{mm} , мм ² Cross-section area, mm ²	Нагрузка P, кгс Load, P, kgs	Время до разрушения, ч Time for destruction, h
Кд15 хр. 200 °С – 2 ч	17	1336	16,3	2175	550
	18	1336	16,0	2150	550
	19	1336	16,2	2165	550

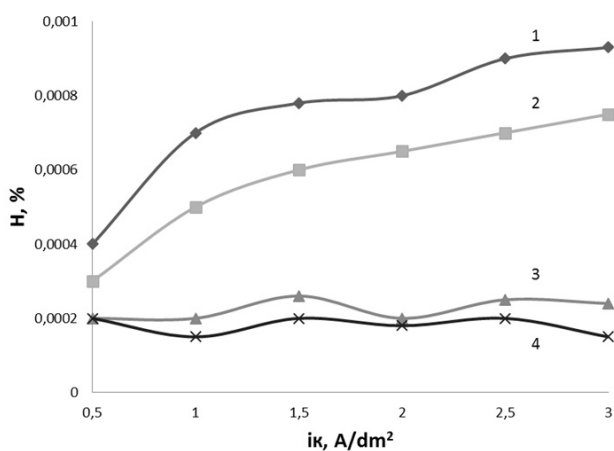


Рис. 1. Степень наводороживания образцов из стали 30ХГСА. Состав электролита г/л: $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ (50), $(NH_4)_2SO_4$ (200), ЦКН-04 (10 мл/л), при pH= 4: 1 - кадмированный образец; 2 - кадмированный образец (с обезводороживанием); 3 - образец со снятым кадмиевым покрытием; 4 - образец со снятым кадмиевым покрытием (с обезводороживанием)

Fig.1. Hydrogenation of 30 HGSA – steel specimens. Bath composition (g/l): $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ (50), $(NH_4)_2SO_4$ (200), ЦКН-04 (10 мл/л), при pH= 4: 1. - Cd-plated; 2. - Same after the removal of hydrogen; 3. - Same after stripping Cd coating; 4. – Same as № 3 with additional hydrogen desorption

при температуре 200 °С в течении 2 часов представлены в таблице 3.

Данные показывают, что кадмирование из исследуемого электролита с последующим обезводороживанием образцов, не влияет на прочностные и пластические характеристики стали 30ХГСА (1079-1275 МПа).

Проведены испытания на склонность к ЗХР при нагрузке $0,75-0,85 \cdot \sigma_B^H$ и базе испытания 470-480 часов. Испытания проводились на круглых образцах из углеродистой стали 30ХГСА с кадмиевым покрытием толщиной 15-20 мкм и искусственно созданным концентратором напряжения (клинообразным надрезом) после проведения обезводороживания при температуре 200 °С в течении 2 часов. Вся партия образцов выдержала базу испытаний (табл. 4.)

Количественное определение содержания водорода в стали 30ХГСА и 65С2ВА

Из представленных на рисунках 1 - 4 зависимостей, можно сделать вывод о степени наводороживания образцов из сталей 30ХГСА и 65С2ВА при электроосаждении кадмия из сульфатно-аммонийного электролита в присутствии ЦКН-04 и ЦКН-04с. Количество водорода в образцах из сталей 30ХГСА и 65С2ВА до нанесения кадмиевого покрытия составляет 0,0001-0,0002%, что коррелирует с количеством водорода, перешедшим в стальную подложку образцов после

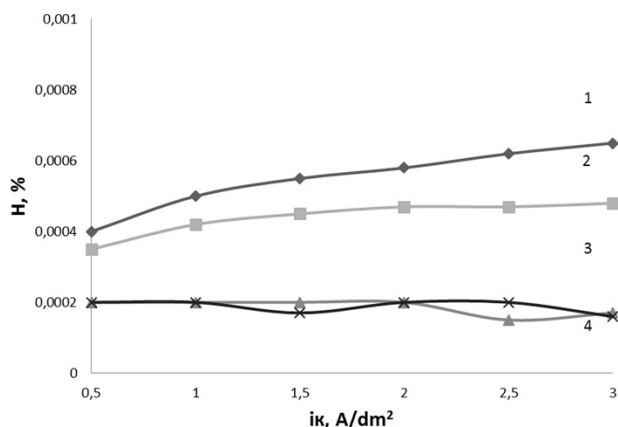


Рис. 2. Степень наводороживания образцов из стали 30ХГСА. Состав электролита г/л: $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (200), ЦКН-04 (10 мл/л), ЦКН-04с (7 мл/л), при pH= 4: 1 - кадмированный образец; 2 - кадмированный образец (с обезводороживанием); 3 - образец со снятым кадмиевым покрытием; 4 - образец со снятым кадмиевым покрытием (с обезводороживанием)

Fig.2. Hydrogenation of 30HGSA – steel specimens. Bath composition (g/l): 1. – Cd-plated; 2. – Same after hydrogen desorption; 3. – Same after stripping Cd; 4. – Same as (3) with hydrogen desorption

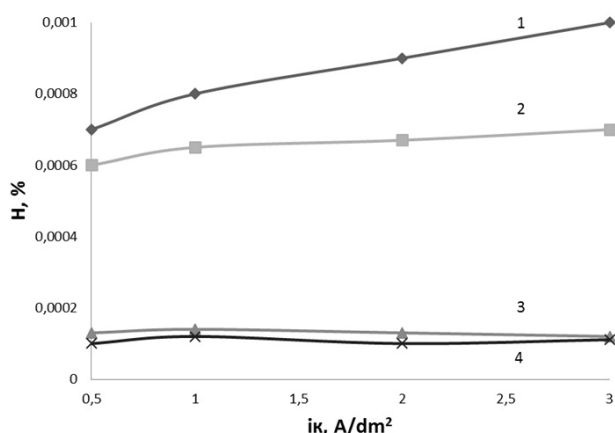


Рис. 3. Степень наводороживания образцов из стали 65С2ВА. Состав электролита г/л: $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (200), ЦКН-04 (10 мл/л), при pH= 4: 1 - кадмированный образец; 2 - кадмированный образец (с обезводороживанием); 3 - образец со снятым кадмиевым покрытием; 4 - образец со снятым кадмиевым покрытием (с обезводороживанием)

Fig.3. Hydrogenation of 65S2VA – steel. Bath composition (g/l): 1. – Cd-plated; 2. – Same after hydrogen desorption; 3. – Same after stripping Cd; 4. – Same as (3) with hydrogen desorption

нанесения кадмиевого покрытия толщиной 15-20 мкм в диапазоне катодных плотностей тока от 0,5 до 3,0 А/дм².

Зависимости, представленные на рисунках 2, 4, показывают, что введение в состав исследуемого электролита добавки ЦКН-04с, приводит

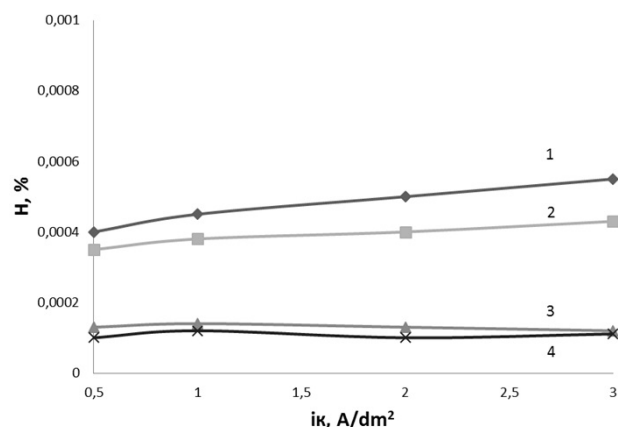


Рис. 4. Степень наводороживания образцов из стали 65С2ВА. Состав электролита г/л: $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (50), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (200), ЦКН-04 (10 мл/л), ЦКН-04с (7 мл/л), при pH= 4: 1 - кадмированный образец; 2 - кадмированный образец (с обезводороживанием); 3 - образец со снятым кадмиевым покрытием; 4 - образец со снятым кадмиевым покрытием (с обезводороживанием)

Fig.4. Hydrogenation of 65S2VA – steel. Bath composition (g/l): 1. – Cd-plated; 2. – Same after hydrogen desorption; 3. – Same after stripping Cd; 4. – Same as (3) with hydrogen desorption

к снижению количества водорода как в стальной подложке образцов, так и в кадмиевом покрытии. Этот эффект, вероятно, может быть объяснен тем, что добавка ЦКН-04с создает на поверхности катода дополнительные затруднения для диффузии атомарного водорода в стальную основу и в кадмиевое покрытие.

Выводы

Получены сведения о степени наводороживания образцов из сталей 65С2ВА и 30ХГСА при электроосаждении кадмия из исследуемого электролита в присутствии композиции добавок ЦКН-04 и ЦКН-04с.

Показано, что кадмирование из исследуемого электролита с последующим обезводороживанием образцов, не ухудшает прочностные и пластические характеристики стали 30ХГСА (1079÷1275 МПа).

Испытания для количественного определения водорода на стальных образцах в вакуумном анализаторе показали, что количество водорода в образцах из сталей 30ХГСА и 65С2ВА до нанесения кадмиевого покрытия соответствует количеству водорода, перешедшего в стальную подложку образцов после нанесения кадмиевого покрытия толщиной 15-20 мкм в диапазоне катодных плотностей тока от 0,5 до 3,0 А/дм².

Результаты проведенной работы позволяют рекомендовать сульфатно-аммонийный электролит кадмирования с добавками ЦКН-04 и ЦКН-

04С для нанесения кадмиевых покрытий на изделия из высокопрочных и пружинных сталей.

**Литература
References**

1. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Кроющая способность электролитов кадмирования// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности».- 2013.- №4.- С. 30-32.
Smirnov K.N., Kravchenko D.V., Arkhipov E.A. Covering power of Cd plating bath. J.Electroplating and Surface Treatment. 2013. - №4, P. 30-32.
2. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. К вопросу о кроющей способности электролитов// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности».- 2015.- №3.- С. 30-34.
Smirnov K.N., Kravchenko D.V., Arkhipov E.A. On the covering power plating baths. J.Electroplating and Surface Treatment. 2015. - №3, P. 30-34.
3. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Безаммонийный электролит кадмирования// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности».- 2015.- №4.- С. 20-24.
Smirnov K.N., Kravchenko D.V., Arkhipov E.A. Ammonium-free Cd plating bath. J.Electroplating and Surface Treatment. 2015. - №4, P. 20-24.
4. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Добавки для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования. Практика применения// Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности».- 2016.- №2.- С.35-38.
Smirnov K.N., Kravchenko D.V., Arkhipov E.A. Additives for ammonium sulfate Cd plating bath. J.Electroplating and Surface Treatment. 2016. - №2, P. 35-38.
5. Максимчук В.П., Половников С.П. Водородное растрескивание высокопрочных сталей после нанесения гальвано-химических покрытий. — М. Энергоатомиздат, 2002. — 320 с.
Maksimchuk V.P., Polovnikov S.P. Hydrogen cracking of high-strength steels after electroplating. M.: Energoatomizdat, 2002. 320 p.
6. Белоглазов С.М. Наводороживание стали при электрохимических процессах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1975. 412 с.
Beloglazov S.M. Steel hydrogenation in electrochemical processes. L.: State University, 1975. 412 p.
7. Ажогин Ф.Ф. Коррозионное растрескивание и защита высокопрочных сталей. М.: Металлургия, 1974. 245 с.

- Azhogin F.F. Corrosion cracking and protection of high-strength steel. M.: Metallurgy, 1974. 245 p.
8. Коррозионное растрескивание металлов / под общ.ред. В.В. Романова. М.: Машгиз, 1960. 186 с.
Corrosion cracking of metals. M.: Mashgiz, 1960. 186 p.
 9. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. /Под редакцией проф. В.Н.Кудрявцева.- М.: Глобус, 2008.-252с.
Okulov V.V. Zn-plating. Technology. M.: Globus, 2008. 252 p.
 10. Никифоров А.А., Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А., Закирова Л.И., Виноградов С.С. Применимость сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с добавкой ЦКН-04 для авиационной промышленности// Труды ВИАМ.- № 12(48).- 2016.- С. 93-102.
Nikiforov A.A., Smirnov K.N., Kravchenko D.V., Arkhipov E.A., Zakirova L.I., Vinogradov S.S. On the Use of Cadmium Ammonium Sulfate Bath with TSKN-04 Additive for aviation industry. Proc. of VIAM, №12(48), 2016, P.93-102.

Сведения об авторах

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

Кравченко Дмитрий Владимирович – аспирант

Архипов Евгений Андреевич – генеральный директор, ООО ПК «НПП СЭМ.М», Москва, 127427, ул.Б.Марфинская, д.1, кор.2, оф.8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , тел. 8 (495) 978-94-42

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

Kravchenko Dmitrii V. – post graduate student.

Arkhipov Evgenii A. – general director, NPP "SEM.M" Co., Moscow, 127427, Ul. B.Marfinskaya, 1-2, office 8; e-mail: npp-semm@yandex.ru , tel.: 8 (495) 978-94-42/

УДК 621.357

Влияние капролактама и акриламида на кинетику процесса электроосаждения хрома из сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III)

Ветлугин Н.А., Поляков Н.А.

Ключевые слова: хромирование, электролиты Cr(III), электрополимеризация, капролактамы, акриламид.

Исследовано влияние различных концентраций добавок капролактама и акриламида на кинетику электроосаждения хрома из сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III). Установлено, что добавки капролактама и акриламида существенно влияют на выход по току водорода и хрома, кинетику процесса электроосаждения хрома из концентрированного сульфатно-оксалатного электролита Cr(III). Скорость роста хромовых покрытий в значительной мере зависит от концентрации добавок, величины плотности тока и времени электролиза. С течением времени происходит блокирование добавками поверхности осадка, что ведет к снижению скорости роста покрытий и, соответственно, ограничению максимально возможной толщины качественных покрытий на уровне 10-15 мкм.

Effect of Caprolactam and Acrylamide on the Kinetics of Chromium Electrodeposition Process from Sulfate-Oxalate Bath

Vetlugin N.A., Polyakov N.A.

Key words: chromium plating, Cr(III)-based baths, electropolymerization, caprolactam, acrylamide.

Effects of two additives: caprolactam and acrylamide to Cr(III) – based chromium plating solution was studied. Both additives reduce chromium metal current efficiency (Figs. 1-3) and increase both cathodic total; polarization (Figs. 4,5) and partial one (Figs. 6-8). Inhibiting action is steadily increasing, so maximum coating thickness is only 10-15 μm

Введение

Разработка новых композиционных покрытий и материалов, сочетающих свойства матрицы и наполнителя, по-прежнему является перспективным направлением в науке и технике. Хорошо известна возможность получения и положительный опыт применения композиционных электрохимических покрытий. В основном такие покрытия содержат в качестве второй фазы дисперсные частицы керамики (оксиды, нитриды, карбиды металлов и т.п.) [1], однако, дисперсной фазой могут быть и полимеры. Подобные металлополимерные покрытия электрохимическим способом возможно получать двумя путями – электроосаждением из электролитов-суспензий, содержащих добавки дисперсных частиц полимеров, или в результате совместного соосаждения металла и полимеризацией на электроде добавки мономера. В частности, существует сравнительно много работ посвященных электроосаждению металлополимерных покрытий из электролитов-суспензий, например, с дисперсными частицами фторопласта и др. [1-3]

В литературе есть сведения о процессе формирования и свойствах металлических покрытий, полученных одновременным электроосаждением металла с электрополимеризующимися мономерами из растворов на основе меди [4], никеля [5-7], кадмия [8-10] и цинка [11].

С точки зрения введения добавок в растворы, применяемые для нанесения гальванических покрытий, наибольший интерес представляют мономеры, способные полимеризоваться под действием электрического тока на катоде в водной среде – акриловые кислоты, лактамы, акриламид и их производные [12]. Как самостоятельные покрытия, пленки, полученные электрохимическим способом на основе данных мономеров, на данный момент не получили широкого применения ввиду ряда недостатков и сложности их получения, хотя они и обладают рядом специфических свойств. Согласно литературным данным процесс электрополимеризации данных соединений, в частности капролактама и акриламида, происходит по косвенному механизму за счет образования комплексов с ионом металла и их последующим восстановлением, что позволяет деполаризовать процесс электрополимеризации и сделать возможным протекание реакции в водной среде [13,14].

Ранее нами была показана возможность электроосаждения хромовых покрытий из электролитов на основе соединений Cr(III) с добавками капролактама, и исследованы свойства образующихся покрытий [15].

Целью данной работы было изучение влияния добавок капролактама и акриламида на

процесс электроосаждения хрома из концентрированного сульфатно-оксалатного электролита Cr(III).

Методики экспериментов

Электроосаждение покрытий производили из концентрированных сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) [16] следующего состава (в г/л): $\text{CrK}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – 250; $\text{Al}_2(\text{SO}_4) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 110; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ – 40; NaF – 17; в который вводили капролактама и акриламид в концентрациях до 1 г/л. Растворы готовили на дистиллированной воде с последующим термостатированием при 90 °С в течение 30 минут. После охлаждения до комнатной температуры полученные растворы фильтровали и затем вводили капролактама в заданных концентрациях. Все растворы выдерживались при комнатной температуре в течение суток после их приготовления.

Поляризационные измерения проводили в герметично закрывающейся ячейке, с разделением катодного и анодного пространств. В качестве подложки использовали медную фольгу, нерабочую поверхность которой изолировали клеем БФ-2.

Выход по току хрома определяли гравиметрически с помощью электронных прецизионных весов KERN ABS (точность $\pm 0,1$ мг). Выход по току водорода определяли волюмометрическим способом. Объем газа для расчетов приводили к нормальным условиям согласно:

$$V_0 = \frac{273,2 \cdot P \cdot V_t}{760(273,2+t)}$$

где V_0 – объем газа приведенный к нормальным условиям; V_t – объем газа измеренный при температуре и барометрическом давлении P , приведенном к нормальным условиям, которое равно:

$$P = P(t) - P_w(t) - P_s(t)$$

$P(t)$ – атмосферное давление, измеренное во время опыта; $P_w(t)$ – поправка на водяной столб; $P_s(t)$ – поправка на давление паров воды.

Снятие суммарных поляризационных кривых проводили в гальваностатическом режиме с помощью потенциостата IPCPro MF. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод.

Парциальные поляризационные кривые строили по данным выхода по току хрома, выхода по току водорода и данным суммарных поляризационных измерений. Долю тока, пошедшую на реакцию неполного восстановления ионов Cr^{3+} до Cr^{2+} , определяли по разности суммарного тока и токов, пошедших на реакцию восстановления $\text{Cr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cr}_0$, и реакцию образования водорода. Долю тока, идущая на образование свободных ионов Cr^{2+} своб., не восстановившихся до Cr^0 , оп-

ределяли по разности токов реакции неполного восстановления $\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ и реакции $\text{Cr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cr}^0$. Все измерения проводили только в области потенциалов, соответствующих области образования качественных осадков.

Результаты экспериментов и их обсуждение

При осаждении из концентрированного сульфатно-оксалатного электролита Cr(III) выходы по току реакции выделения водорода и хрома имеют стабильный характер и почти не изменяются в ходе электролиза (рис. 1). Незначительные изменения связаны с увеличением реальной площади поверхности электрода в процессе роста осадка, что, в свою очередь, приводит к смещению потенциала в более положительную сторону и, соответственно, некоторому уменьшению выхода по току хрома.

В случае введения в раствор капролактама зависимость выхода по току хрома от времени

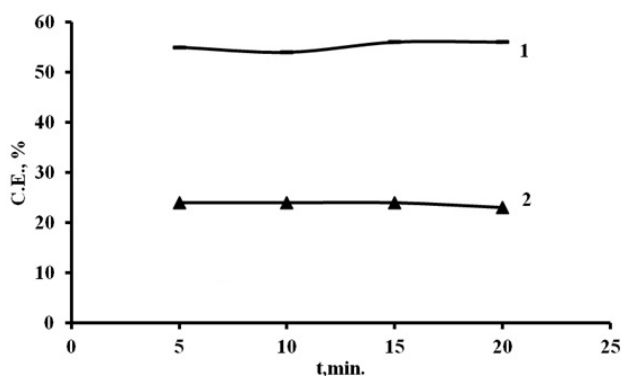


Рис. 1. Зависимости выхода по току хрома и водорода от времени электролиза в сульфатно-оксалатных электролитах Cr(III), полученные при 40А/дм²:

1 – водорода; 2 – хрома

Fig. 1. Time-dependence of chromium and hydrogen current efficiency, i 40 A/dm²: 1. – hydrogen; 2. – chromium

электролиза приобретает ниспадающий вид, одновременно происходит рост выхода по току водорода (рис. 2).

При добавлении в сульфатно-оксалатный электролит Cr(III) акриламида существенно изменяется выход по току хрома (рис. 3). С ростом концентрации акриламида в электролите снижалась максимально возможная толщина качественных покрытий. Стоит также отметить, что кривые представленные на рис. 1-3 имеют не зеркальный характер, так как часть тока в процессе электролиза затрачивается на протекание других реакций, одна из которых связана с накоплением в электролите Cr^{2+} своб., вследствие стадийного восстановления ионов Cr(III) [16].

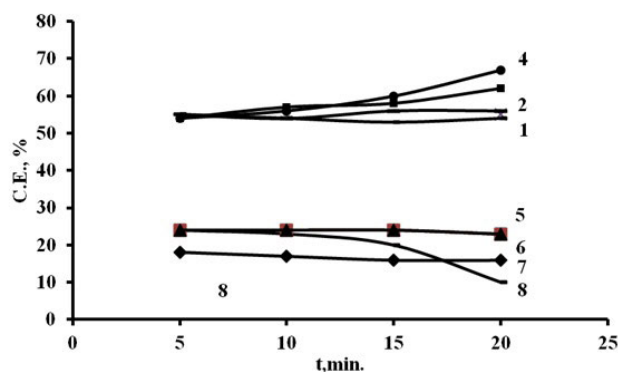


Рис. 2. Зависимость выхода по току хрома и водорода от времени электролиза в сульфатно-оксалатных электролитах Cr(III) с добавкой капролактама (г/л), 40А/дм²: 1. – водорода (без добавки); 2. – водорода (0,25); 3. – водорода (0,5); 4. – водорода (0,75); 5. – хрома (без добавки); 6. – хрома (0,25); 7. – хрома (0,5); 8. – хрома (0,75)

Fig. 2. Current efficiency of chromium (5-8) and hydrogen (1-4) at different concentrations of caprolactame (g/l): 1, 5. – 0; 2, 6. – 0,25; 3, 7. – 0,5; 4, 8. – 0,75

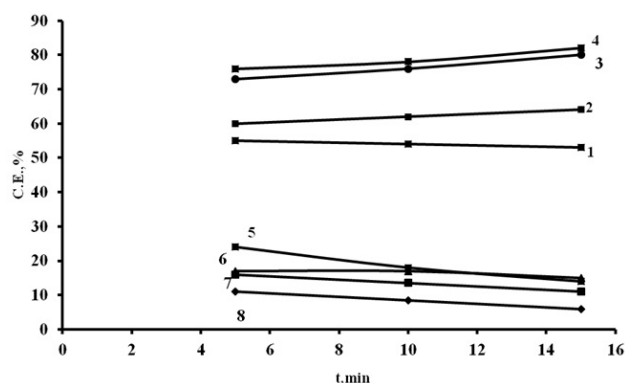


Рис. 3. Зависимость выхода по току хрома и водорода от времени электролиза в сульфатно-оксалатных электролитах Cr(III) с добавкой акриламида (г/л), 40А/дм²: 1 – водорода (0,25); 2 – водорода (0,5); 3 – водорода (0,75); 4 – водорода (1); 5 – хрома (0,25); 6 – хрома (0,5); 7 – хрома (0,75); 8 – хрома (1)

Fig. 3. Current efficiency for Cr (curves 5-8) and hydrogen (curves 1-4) at different concentrations of acrylamide (g/l): 1, 5. – 0,25; 2, 6. – 0,5; 3, 7. – 0,75; 4, 8. – 1

Введение капролактама в сульфатно-оксалатные электролиты Cr(III) приводит к смещению суммарной поляризационной кривой в более отрицательную область потенциалов и увеличению угла ее наклона в области потенциалов осаждения хрома (рис. 4). При введении в электролит добавки акриламида наблюдаются схожие явления (рис. 5).

Для изучения влияния добавок на процесс осаждения хрома были построены также парциальные поляризационные кривые, представленные на рис. 6-8 и иллюстрирующие процессы, протекающие на электроде в концентрированном сульфатно-оксалатном электролите Cr(III) и электролитах

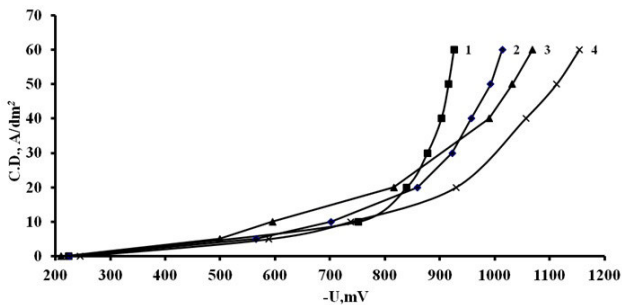


Рис. 4. Суммарные поляризационные кривые процесса электроосаждения хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) с добавками капролактама (г/л): 1. – без добавок; 2. – 0,25; 3. – 0,5; 4. – 0,75

Fig.4. Overall polarization curves for baths with (2,3,4) and without (1) caprolactam (g/l): 1. – 0; 2. – 0,25; 3. – 0,5; 4. – 0,75

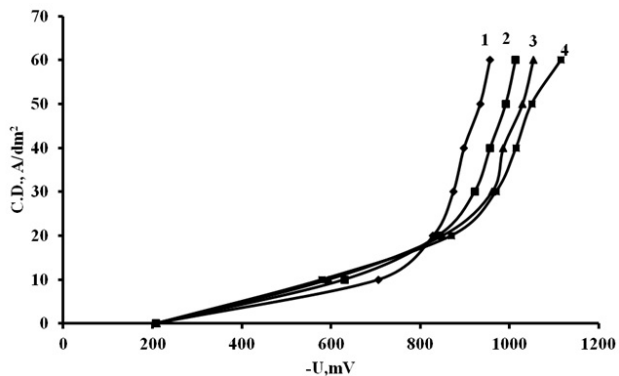


Рис. 5. Суммарные поляризационные кривые процесса электроосаждения хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных электролитов Cr(III) с добавками акриламида (г/л): 1. – без добавок; 2. – 0,25; 3. – 0,5; 4. – 0,75

Fig.5. Overall polarization curves with acrylamide (g/l): 1. – 0; 2. – 0,25; 3. – 0,5; 4. – 0,75

с добавками водорастворимых мономеров капролактама и акриламида в количестве 0,5 г/л. На рис. 6-8 кривая 1 является суммарной поляризационной кривой, кривая 2 характеризует процесс выделения водорода, кривая 3 отражает долю тока, идущую на накопление свободных ионов Cr^{2+} своб., кривая 4 относится к реакции $\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$, реакция $\text{Cr}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cr}^0$ представлена кривой 5.

Из анализа парциальных поляризационных кривых следует, что при введении в электролит добавки акриламида существенно замедляется реакция выделения хрома и увеличивается количество свободных ионов Cr^{2+} вследствие уменьшения их расхода на последующую реакцию восстановления до Cr^0 , что в свою очередь, по-видимому, обусловлено блокированием роста осадка полиакриламидом.

В случае электролита с добавкой капролактама, напротив, наблюдается снижение количества свободных ионов Cr^{2+} с ростом плотности тока и

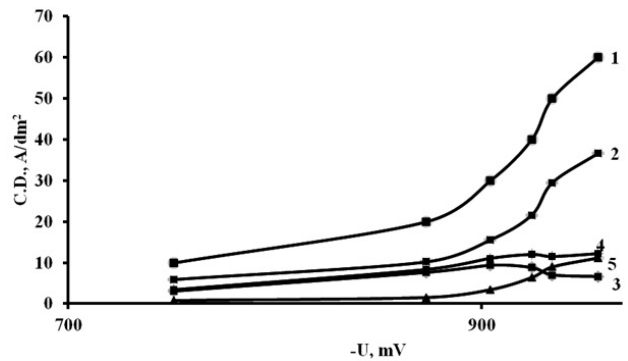


Рис. 6. Парциальные поляризационные кривые протекающих на электроде процессов в концентрированных сульфатно-оксалатных электролитах Cr(III): 1 – суммарная поляризационная кривая; 2 – выделение водорода; 3 – образование свободных ионов Cr^{2+} в растворе; 4 – реакция $\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$; 5 – процесс осаждения хрома

Fig.6. Partial polarization curves: 1. – overall curve; 2. – hydrogen evolution; 3. – formation of Cr^{2+} in the solution; 4. – $\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$; 5. – formation of Cr metal

увеличение доли тока идущей на реакцию выделения водорода, но с ростом толщины осадка количество свободных ионов Cr^{2+} возрастает.

Выводы

Введение капролактама и акриламида существенно влияет на выход по току водорода и

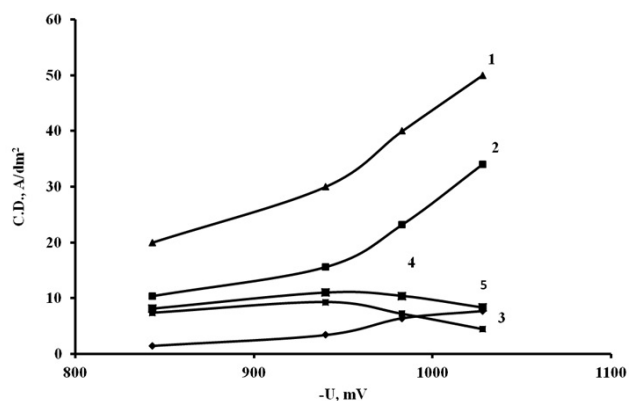


Рис. 7. Парциальные поляризационные кривые протекающих на электроде процессов в концентрированных сульфатно-оксалатных растворах Cr(III) с добавлением 0,5 г/л капролактама: 1 – суммарная поляризационная кривая; 2 – выделение водорода; 3 – образование свободных ионов Cr^{2+} в растворе; 4 – реакция $\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$; 5 – процесса осаждения хрома

Fig.7. Partial polarization curves in the presence of 0,5 g/l caprolactam: 1. – overall curve; 2. – hydrogen evolution; 3. – formation of Cr^{2+} in the solution; 4. – $\text{Cr}^{3+} + e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$; 5. – formation of Cr metal

хрома, кинетику процесса электроосаждения хрома из концентрированного сульфатно-оксалатного электролита Cr(III). Скорость роста хромовых покрытий в значительной мере зависит от концентрации добавок, величины плотности то-

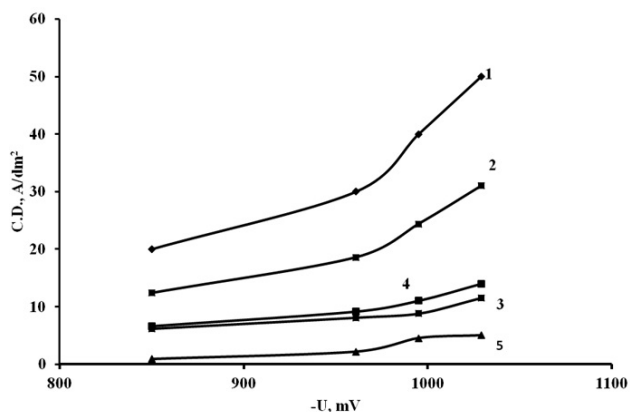


Рис. 8. Парциальные поляризационные кривые протекающих на электроде процессов в концентрированных сульфатно-оксалатных растворах Cr(III) с добавлением 0,5 г/л акриламида: 1. – суммарная поляризационная кривая; 2. – выделение водорода; 3. – образование свободных ионов Cr²⁺ в растворе; 4. – реакция Cr³⁺ + e → Cr²⁺; 5. – процесс осаждения хрома

Fig.8. Partial polarization curves in the presence of 0,5 g/l of acrylamide: 1. – overall curve; 2. – hydrogen evolution; 3. – formation of Cr²⁺ in the solution; 4. – Cr³⁺ + e → Cr²⁺; 5. – formation of Cr meta

ка и времени электролиза. С течением времени происходит блокирование добавками поверхности осадка, что ведет к снижению скорости роста покрытий и, соответственно, ограничению максимально возможной толщины качественных покрытий на уровне 10–15 мкм.

Литература References

1. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиций. – Кишинев: Штиинца, 1985. – 240 с.
Gur'janov G.V. Jelektroosazhdenie iznosostojkikh kompozicij [Electrodeposition of wear-resistant compositions]. – Kishinev: Shtiinca, 1985. – 240 p. (In Russ)
2. Дейнега Ю.Ф., Ульберг З.Р. // Успехи химии. 1988. Т. 17(1). – С. 149–172
Yu F Deinega and Z R Ul'berg. Russ. Chem. Rev. 1988. 57. – P. 82.
3. Балакай В.И., Мурзенко К.В., Бырылов И.Ф. Электролит для осаждения композиционного покрытия цинк-фторопласт/Пат. 2464363 РФ, МПК С 25 Д 15/00. –№ 201111287/02; заявл. 04.04.2011; опубл. 20.10.2012, Бюл. № 29. –3 с.
Balakaj V.I., Murzenko K.V., Byrylov I.F. Jelektrolit dlja osazhdenija kompozicionnogo pokrytija cink-fторoplast [Electrolyte for deposition of a composite coating of zinc-fluoroplastic] /Pat. 2464363 RF, MPK S 25 D 15/00. –№ 201111287/02; zajavl. 04.04.2011; opubl. 20.10.2012, Bjul. № 29. –3 p.

4. Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Лоскутникова И.Н., Соколенко А.И., Сухоленцев Э.А. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 2. – С. 172–175.
Kuznetsov, V.V., Skibina, L.M., Loskutnikova, I.N. et al. Protection of Metals (2003) 39: 150.
5. Скибина Л.М., Соколенко А.И., Бурдина Е.Б. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011.Т 47. № 5. – С. 502–507.
Skibina, L.M., Sokolenko, A.I. & Burdina, E.I. Prot Met Phys Chem Surf (2011) 47: 606 p.
6. Романова О.А., Квасников М.Ю., Уткина И.Ф. // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов VI Международная конференция Российского химического общества имени Д.И. Менделеева: тезисы докладов. Москва, 2014. – С. 150–152.
Romanova O.A, Kvasnikov M.Ju., Utkina I.F. // Himicheskaja tehnologija i biotehnologija novyh materialov i produktov VI Mezhdunarodnaja konferencija Rossijskogo himicheskogo obshhestva imeni D.I. Mendeleeva: tezis dokladov. Moskva, 2014. – P.50–152. (In Russ)
7. Скибина Л.М., Кузнецов В.В., Сухоленцев Э.А. // Защита металлов. 2001.Т. 37. № 2. – С. 182–185.
Skibina, L.M., Kuznetsov, V.V. & Sukholentsev, E.A. Protection of Metals (2001) 37: 159.
8. Кужаров А.С., Соколенко А.И., Задощенко Е.Г. // Вестник ДГТУ. 2004. № 2(20). – С. 162–171.
Kuzharov A.S., Sokolenko A.I., Zadoshenko E.G. // Vestnik DGTU. 2004. № 2(20). – P. 162–171.
9. Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Лоскутникова И.Н., Соколенко А.И. // Защита металлов. 2003. Т. 39. № 1. – С. 88–93.
Kuznetsov, V.V., Skibina, L.M., Loskutnikova, I.N. et al. Protection of Metals (2003) 39: 81.
10. Кузнецов В.В., Скибина Л.М., Михеева М.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. – С. 60–64.
Kuznetsov, V.V., Skibina, L.M. & Mikheeva, M.A. Prot Met Phys Chem Surf (2011) 47: 68.
11. Павлов А.В., Квасников М.Ю., Баранов Н.О., Зеленская А.Д., Баталов Р.С. Лакокрасочный материал для катодного электроосаждения на основе полиэлектролитного пленкообразователя и ацетата цинка // Лакокрасочные материалы и их применение. 2017. № 1-2. –С. 48–50.
Pavlov A.V., Kvasnikov M.Ju., Baranov N.O., Zelenskaja A.D., Batalov R.S. // Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 2017. № 1-2. –P. 48–50. (In Russ)
12. Электрохимия органических соединений в начале XXI века / Под. Ред.В.П. Гультия, А.Г. Кривенко, А.П. Томилова. – М.: Комания Спутник+, 2008. – 578с.
Jelektrohimiya organicheskikh soedinenij v nachale XXI veka [Electrochemistry of organic compounds

at the beginning of the 21st century] / Pod. Red.V.P. Gul'tjaja, A.G. Krivenko, A.P. Tomilova. – М.: Komaniya Sputnik+, 2008. – 578 p. (In Russ)

13. Буркина Е.И. Кинетика электроосаждения, структура и свойства металлоорганических покрытий на основе меди, кадмия и никеля: дис. ... канд. химич. наук, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, 2014. – 149 с. Burkina E.I. Kinetika jelektroosazhdenija, struktura i svojstva metallorganicheskih pokrytij na osnove medi, kadmija i nikelja [Kinetics of electrodeposition, structure and properties of organometallic coatings based on copper, cadmium and nickel]: dis. ... kand. himich. nauk, Juzhnyj federal'nyj universitet, Rostov-na-Donu, 2014. – 149 p. (In Russ)

14. Тихонова Л.С., Зытнер Я.Д., Макаров К.А. // Электрохимия. 1983. Т.19. №12. – С. 1652-1654. Tihonova L.S., Zytner Ja.D., Makarov K.A. // Jelektrohimija. 1983. T.19. №12. – P. 1652-1654. (In Russ)

15. Ветлугин Н.А., Графов О.Ю., Поляков Н.А. // Практика противокоррозионной защиты. 2016. №3(81) – С. 63-71.

Vetlugin N.A., Grafov O.Ju., Poljakov N.A. // Praktika protivokorroziionnoj zashhity. 2016. №3(81) – P. 63-71. (In Russ)

16. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 2. – С. 117-122.

Edigarjan A.A., Polukarov Ju.M. // Zashhita metallov. 1998. T. 34. № 2. – P. 117-122. (In Russ)

Сведения об авторах

Ветлугин Николай Анатольевич – аспирант, кафедра ТНВиЭП, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.

Поляков Николай Анатольевич – к.х.н., доцент (РХТУ им.Д.И.Менделеева), зав.лаб. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ленинский проспект, 31; E-mail: grottopna@mail.ru

ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЛЬВАНИКИ

НАСОСЫ ФИЛЬТРЫ НАГРЕВАТЕЛИ МЕШАЛКИ

ООО «ТД «Элма» Санкт-Петербург, пр. Просвещения 85
тел./факс: (812) 490-75-03; моб. тел.: (911) 921-48-02
www.td-elma.ru; info@td-elma.ru

УДК 621.357.6.

Количественное измерение пористости гальванических покрытий

Салтыкова Н. А., Руденок В.А., Иванов К.А.

Ключевые слова: сквозная пористость, микрогальванические элементы, коррозия основы в порах покрытия.

Предложены методика и устройство для количественного измерения сквозной пористости гальванических катодных покрытий. Калибровочная зависимость связывает результаты контактного измерения пористости и силы тока коррозии, протекающего в микрогальванических парах в порах покрытия.

Quantitative Measurement of Porosity of Electroplated Coatings

Saltykova N.A., Rudenok V.A., Ivanov K.A.

Key words: coatings porosity, microgalvanic elements, corrosion in the pores of the coating, through-pores.

Quantitative measurements of the porosity of chromium coatings were made and compared with the results of measurements of corrosion current. Hard chromium coatings have porosity several times higher than milky ones (Fig.1). No direct relationship between coatings thickness and their porosity was found

Введение

Наличие сквозных пор в слое гальванического покрытия снижает его функциональные свойства, отрицательно влияет на работоспособность покрытия и портит внешний вид изделия. Рекомендованный в нормативно-технической документации метод измерения пористости путем наложения фильтровальной бумаги, смоченной коррозионно-активным раствором, содержащим цветной индикатор на ионы металла основы, поз-

воляет получить представление о распределении пор по исследуемой поверхности, о соотношении их размеров, но приемлем только на плоской поверхности. Исследование профилированных поверхностей, глубоких отверстий, этим методом невозможно.

Количественные сведения о степени пористости можно получить из представлений о работе микрогальванических элементов в порах гальванического покрытия. Протекающий в порах

гальванический ток поляризует покрытие. Чем больше суммарная сила тока, тем сильнее потенциал покрытой детали смещается от потенциала покрытия к потенциалу основы. Розенфельд и Фролова [1] предложили рассчитывать ток коррозии основы в порах покрытия наложением стационарного потенциала детали с покрытием на поляризационную кривую металла покрытия без основы. Авторы [2] предложили оценивать защитную способность покрытия потенциостатическим методом. В электролитической ячейке поляризовали рабочий электрод из материала покрытия до потенциала основа-покрытие при условии поддержания потенциала рабочего электрода равным потенциалу детали с покрытием. Плотность тока поляризации рабочего электрода принималась равной плотности тока коррозии детали под слоем пористого покрытия.

Проблема пористости покрытий в большей степени характерна для хромового покрытия. Склонность хромового покрытия растрескиваться сразу после прекращения процесса электроосаждения, как следствие нарушения равновесия в системе гидриды хрома - водородная газовая рубашка, вызвана самопроизвольной перекристаллизацией хрома. Перекристаллизация приводит к возникновению больших сил внутреннего напряжения растяжения, реализующихся в появлении большого количества трещин в слое покрытия. Удержание хрома на покрытой поверхности наблюдается только благодаря надежному сцеплению хромового покрытия со стальной основой.

В данной работе исследована возможность использования потенциостатических измерений для количественного определения пористости гальванических покрытий.

Методика исследований

Для разработки методики количественного измерения пористости гальванических покрытий применен метод калибровочной кривой. Были изготовлены стальные пластины размером 100x50x2 мм. Образцы разделили на две группы. На пластины одной группы нанесли «молочное» хромовое покрытие, на пластины второй группы – «твердое» хромовое покрытие. Покрытие на пластины наносили с заведомо различной толщиной хрома на каждой из них в диапазоне от одного до двадцати мкм. Такая обработка производилась с намерением получить образцы с заведомо различной пористостью. Это должно было позволить получить графическую зависимость плотности тока коррозии основы в порах гальванического покрытия от суммарного значения площади пор в покрытии на данном образце.

Измерение пористости проводили по общепринятой методике наложением фильтровальной бумаги, смоченной раствором хлорида натрия с добавлением индикатора на ионы железа – желтой кровяной соли. После промывки дистиллированной водой и сушки листы фильтровальной бумаги сканировали, и сканы вводили в память компьютера. Затем по специально разработанной программе определяли относительную величину площади цветных оттисков, соответствующих порам в покрытии, в процентах от полной поверхности листа.

После измерения пористости хрома на стальных пластинах измеряли суммарную плотность тока коррозии в порах хромового покрытия. Измерения проводили в соответствии с методикой [2]. Стальные пластины с хромовым покрытием готовили к электрохимическим измерениям: обратную сторону и торцы пластин покрывали водостойким лаком. При проведении измерений пластину погружали в емкость с коррозионно-активным раствором. В отдельную электрохимическую ячейку заливали тот же раствор, что и в первую емкость, и соединяли оба сосуда электролитическим мостиком. В ячейку погружали плоский электрод из металлургического хрома, имеющий площадь 1 см², и платиновый электрод. Для измерений использовали потенциостат Р- 20Х, а электроды подключали по схеме трехэлектродной ячейки. Стальную хромированную пластину соединяли с клеммой на колодке потенциостата «электрод сравнения». Хромовый электрод соединяли с клеммой «рабочий электрод», а платиновый электрод соединяли с клеммой «вспомогательный электрод». Потенциостат включали по программе поддержания потенциала рабочего электрода равным потенциалу электрода сравнения, и регистрировали изменение тока поляризации рабочего электрода во времени. Измерения проводили в течение 10 минут. За это время процессы в порах покрытия, в основном, стабилизировались, и величина тока поляризации рабочего электрода практически не изменялась. Это значение тока и принималось за плотность тока коррозии стальной пластины в порах хрома.

Результаты экспериментов

На основе полученных данных строилась диаграмма в осях: пористость электрода – плотность тока коррозии

На диаграмме по вертикали отложены значения площади пор в процентах от общей поверхности пластины. По горизонтали отложены значения плотности тока, характерные для конкретной пластины, в порядке увеличения их значений, без соблюдения масштаба. В верхней части каждого

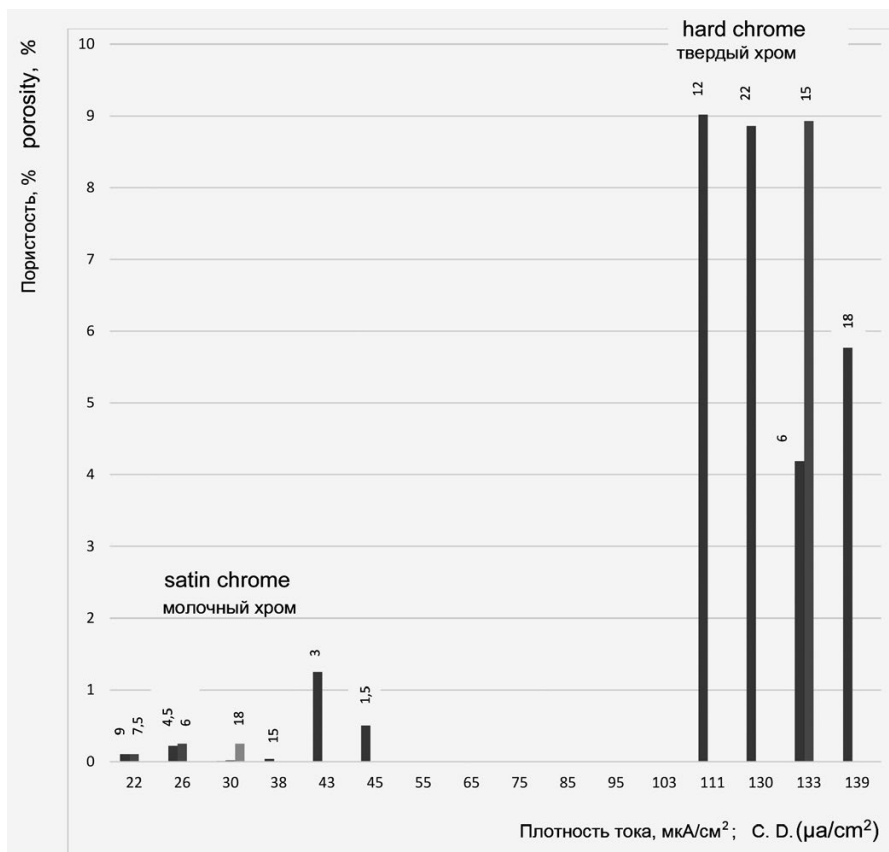


Рис. 1. Зависимость плотности тока (мкА/см²) от пористости (%) для разных видов хромовых покрытий: молочный и твердый

Fig.1. The dependence of the current density (mkA/sm²) on the porosity (%) for different types of chromium coatings: satin and hard

столбика указаны значения толщины хромового покрытия на данной пластине. Из диаграммы видно, что пористость молочного и блестящего хрома по абсолютной величине несопоставимы. Не удалось найти области, которая соединяла бы их. Кроме того, видно, что в пределах каждой отдельной области величина пористости не зависит от толщины покрытия. Не существует линейной зависимости, связывающей толщину покрытия и его склонность к растрескиванию. В случае молочного хрома в очень тонких слоях пористость, возможно, как-то связана с толщиной. Следует отметить, что в случае других, например, никелевых покрытий, прослеживается логическая связь между толщиной и пористостью покрытия [3]. Практические исследования проводили на примере корпуса нефтяного штангового скважинного насоса. Герметизированный в нижней части трубчатый корпус устанавливали вертикально, и заливали в полученную емкость коррозионно-активный раствор. У верхнего среза корпуса закрепляли стеклянную ячейку, содержащую тот же раствор, и погруженные в него рабочий хромовый и вспомогательный платиновый электроды. Оба сосуда соединяли солевым мостиком. Корпус насоса соеди-

няли с выводом «электрод сравнения» на колодке потенциостата. Хромовый электрод соединяли с выводом «рабочий электрод», а платиновый электрод соединяли с выводом «электрод сравнения». Таким образом, было реализовано соединение электродов по схеме трехэлектродной электрохимической ячейки. Потенциостат включали по схеме поддержания потенциала рабочего электрода строго равным потенциалу электрода сравнения. При таком включении величиной потенциала поляризации рабочего электрода управляет потенциал, самопроизвольно устанавливающийся на внутренней хромированной поверхности корпуса насоса. В свою очередь, величина потенциала хромовой поверхности в детали определяется плотностью тока коррозии в порах хромового покрытия на единице его поверхности. Этот ток поляризует хром, и смещает его значение в сторону железного электрода, проявляющего свои свойства на дне пор хромового покрытия. Поскольку площадь рабочего электрода составляет 1см², то сила тока поляризации хромового электрода до потенциала исследуемой детали численно равна плотности тока коррозии в порах исследуемого покрытия.

Немаловажным в этом вопросе является состав раствора для проведения коррозионных измерений. Первоначально ставка делалась на обычный в этих условиях раствор хлорида натрия. Но в этом растворе потенциал железа мало отличался от потенциала хрома, и измерительная схема не работала так, как описано выше. Хром отличается крайне неустойчивой величиной потенциала коррозии, это всегда доставляло проблему при работе с ним. Таким же был результат и с другими растворами. Испытывались еще три рецептуры растворов, встречающихся в литературе по коррозионным измерениям. Получить ожидаемые результаты стало возможным только после применения раствора КОПРОДКОТ, включающего ионы меди. Измеренная плотность тока коррозии в порах хромового покрытия внутренней части корпуса насоса составила 105 мкА/см². Очевидно, приведенные выше исследования могут быть полезными при разработке хромового покрытия с большей защитной способностью, например, по технологии двухслойного хромирования, разработанной О.А.Петровой [4].

Учитывая сказанное выше, полученную для хромового покрытия диаграмму следует использовать как индикатор факта пористости, без количественных характеристик. В том числе и при оценке пористости, например, двухслойных покрытий, включающих подслои молочного хрома и завершающее покрытие твердым хромом.

Выводы

Впервые разработана и испытана методика количественного измерения пористости гальванического покрытия в труднодоступных местах реальной детали. Методика может быть полезна при разработке и проектировании изделий, содержащих конструктивные элементы с гальваническим покрытием.

Литература References

1. Розенфельд И.А., Фролова Л.В. Определение токов коррозионных элементов на поверхности металлов с гальваническими покрытиями. Защита металлов, 1968, 4, 680 – 685.
Rosenfeld IA, Frolova LV Determination of the currents of corrosion elements on the surface of metals with galvanic coatings. Protection of metals, 1968, 4, 680 – 685.
2. Пат. № 1356726 МПК G01N27/416 Способ измерения скорости коррозии основы в порах катодного гальванического покрытия /Руденок В.А., Бахчисарайцыян Н.Г., Кругликов С.С. № 19863895907; заявл. 15.05.1986; опубл. 30.03.1990, бюл.№12.

USSR Pat. № 1356726 IPC G01N27 / 416 Method for measuring the rate of corrosion of a substrate in the pores of a cathodic electroplating coating / Rudenok VA, Bakhchisaraytsyan NG, Kruglikov S.S. ... No. 19863895907; Claimed. 05/15/1986; Publ. 03/30/1990, bul.№ 12.

3. Руденок В.А. Исследование влияния условий электролиза на электрохимические характеристики никелевых покрытий. Дис. канд. хим. наук, М., 1978. – 208 с.

Rudenok V.A. Investigation of the influence of electrolysis conditions on the electrochemical characteristics of nickel coatings. Dis. cand. chem. sciences, Moscow, 1978. – 208 p.

4. Петрова О.А. Износостойкое и коррозионностойкое покрытие комбинированным двухслойным хромом. В сб.: Теория и практика электролитического хромирования. Изд. Ан. СССР, М., 1957, С.97 – 107.

Petrova OA Wear-resistant and corrosion-resistant coating with a combination of two-layer chrome. In: Theory and Practice of Electrolytic Chromation. Ed. An. USSR, M, 1957, P.97-107.

Сведения об авторах

Салтыкова Надежда Алексеевна - аспирантка, Ижевский ГТУ. 426069, Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Студенческая, д. 7

Руденок Владимир Афанасьевич – к.х.н., заведующий кафедрой, Ижевская ГСХА; Д.адрес: 426008, г.Ижевск, ул. Пушкинская, 216-102; тел. 8-912-8554226; e-mail: rudenva@rambler.ru

Иванов Кирилл Андреевич – аспирант, Ижевский ГТУ; 426069, Удмуртская Республика, г. Ижевск, ул. Студенческая, д. 7

Information about authors

Saltykova Nadezhda A. - post-graduate student, Izhevsk State University; 426069, Izhevsk, Studencheskaya Str., 7

Rudenok Vladimir A. – Acc.Prof., Cand.of Sci., Head of Dept. of Chemistry: Izhevsk Academy of Agriculture; 426008, Izhevsk, Pushkinskaya Str., 216-102.

Ivanov Kirill A. – Post graduate student, Izhevsk State University; 426069, Izhevsk, Studencheskaya Str., 7



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-олово 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

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:

- 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)
- кадмирование бесцианистое
- никелирование блестящее и матовое
- никелирование из сульфатных электролитов
- никелирование химическое блестящее
- хромирование
- свинцевание
- оловянирование и нанесение сплавов олова
- меднение из кислых и щелочно-тарtratных электролитов
- меднение печатных плат
- патинирование меди и ее сплавов
- травление и химическое оксидирование алюминия
- холодное чернение сталей
- фосфатирование
- адгезионное оксидно-титановое покрытие под ЛКП



ЦКН

зарегистрированный товарный знак
Научно-производственного предприятия "СЭМ.М"

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

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

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

CRS

INDUSTRIAL POWER EQUIPMENT



- Реверс полярности
- Импульсный режим (PED)
- Программируемое изменение режима работы
- Функциональный встроенный или выносной пульт управления

— Гарантия 2 года —

- > Точность управления и высокая стабильность выходных параметров
- > Независимая стабилизация по току или напряжению
- > Низкая пульсация выходного тока (1%)
- > Высокая эффективность (КПД 92%)
- > Минимальное время отклика (1 мс.)
- > Высокий коэффициент мощности (0,95)
- > Модульная архитектура
- > Защищенность
- > Компактность



Серия Quasar – это современные выпрямители, разработанные для использования в гальванике, в процессах электрохимического извлечения металлов или очистки воды. Применение техники широтно-импульсной модуляции и IGBT транзисторов обеспечивает более высокую эффективность и производительность, а также компактность и сниженный вес по сравнению с обычными выпрямителями. 20-летний опыт компании CRS – лидера европейского рынка промышленных выпрямителей – гарантирует надежность работы, простоту управления и удобство обслуживания оборудования. Модульная архитектура, широкая линейка выходных параметров и увеличенный гарантийный срок позволяют оптимизировать затраты и снизить себестоимость продукции.

ХАРАКТЕРИСТИКИ		Q100	Q300	Q500
Входные параметры		3 × 400 В ± 10%, 50 – 60 Гц		
Номинальные выходные параметры	Напряжение, В	5, 10, 12, 16, 20, 25, 30, 50, 60, 100, 160	10, 12, 16, 20, 25, 30, 50, 60, 80, 90, 100, 130, 160, 250, 360, 400	5, 10, 12, 16, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 100, 130, 150, 160, 200, 235, 250, 360, 400, 450
	Ток, А	10, 25, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 450, 500	25, 30, 40, 50, 75, 80, 90, 120, 140, 150, 210, 240, 250, 280, 300, 400, 420, 500, 600, 800, 1000, 1200, 1800	100, 154, 200, 264, 300, 360, 400, 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 2000, 3000, 4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000, 10000, 11250, 12000, 13500, 15000, 15750, 18000
	Диапазон регулирования	2 – 100% от номинального значения тока 5 – 100% от номинального значения напряжения		
Стабильность	99% во всем диапазоне регулирования			
Интерфейсы и протоколы	RS232, RS 485, Ethernet / Modbus-RTU, Profibus DP, Modbus/TCP, Profinet, EthernetIP			

От единичного модуля в 10 А—50 А...



...до силового агрегата в 32 000 А!



Galvex

ООО «ГАЛЬВЭКС» — эксклюзивный поставщик промышленного силового оборудования
CRS S.r.l в России www.galvex.ru, Тел. 8 (495) 108 0727, sales@galvex.ru

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

TAGAT.RU



Современный модернизированный комплекс
АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица. 2016-2017 г.

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»**



ПЛАНИРОВАНИЕ

ПРОЕКТИРОВАНИЕ

ПРОИЗВОДСТВО

РЕЗУЛЬТАТ

ПОДДЕРЖКА

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

- Линии автооператорные автоматические и механизированные
- Линии кареточные овалыные 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



Сделано в России

РТС  РТС
ИНЖИНИРИНГ



- ✓ 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

Декларация соответствия
Таможенного союза

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>



ООО «НАВИКОМ» представляет

программное обеспечение «СМАРТ-Контроль»



Программное обеспечение «СМАРТ-Контроль» позволяет осуществлять управление выпрямительными агрегатами «ПУЛЬСАР» с удаленного персонального или промышленного компьютера.

Функциональные возможности:

- Сбор, отображение и хранение (архивирование и выгрузка) данных о работе агрегата выпрямительного (АВ), в том числе следующих параметров:
 - ✓ Ток
 - ✓ Напряжение
 - ✓ Полярность
 - ✓ Время
 - ✓ Режим работы (ручной/по программе)
- Управление параметрами работы:
 - ✓ Ток
 - ✓ Напряжение
 - ✓ Полярность
 - ✓ Запуск/останов
 - ✓ Запуск программы
- Просмотр и редактирование программ (как встраиваемых в АВ, так и хранимых в ПК).
- Протоколирование выбранных пользователем параметров АВ.
- Ведение архива протоколов (хранение, визуализация, экспорт в файл, вывод на печать).
- Работа с диагностическими данными (сбор, хранение, визуализация, экспорт в файл для целей удаленной диагностики, импорт из файла).
- Возможность управления несколькими АВ одновременно.
- Несколько уровней пользователей: оператор, технолог, администратор; управление доступом к функциональным блокам программы.

RS-485/ Ethernet/ Modbus

**Способы коммуникации:**

- Подключение к АВ по выбору пользователя:
 - RS-485
 - TCP/IP
- Подключение к нескольким агрегатам (в том числе входящим в состав выпрямительного комплекса).

Программное обеспечение «СМАРТ-Контроль» имеет демонстрационную и лицензированную версии!

Доступность полного функционала программы определяется наличием в файле-лицензии серийного номера агрегата (модуля управления). Вы можете приобрести ПО и лицензии как для управления одним выпрямителем, так и несколькими выпрямителями.

Уровни доступа пользователей

Функционал	Демо-версия	Лицензированная версия		
		Оператор	Технолог	Администратор
Редактирование списка выпрямителей	+	-	-	+
Редактирование списка пользователей	-	-	-	+
Просмотр данных с выпрямителей	+	+	+	+
Просмотр данных с силовых блоков	-	-	-	+
Выгрузка накопленных данных в файл во внутреннем формате программы	+	+	+	+
Выгрузка накопленных данных в файл в форматах txt/dbf/xls	-	+	+	+
Прямое управление выпрямителями	+	+	+	+
Управление запуском программ	-	+	+	+
Редактирование программ	-	-	+	+
Изменение настроек выпрямителя	-	-	-	+

Заказать программное обеспечение «СМАРТ-Контроль» возможно, указав данную потребность при заполнении опросного листа или обратившись в ООО «Навиком» по тел./факсе: (4852) 74-11-21, 74-15-67 или на e-mail: commerce@navicom.org.

Получить информацию о возможностях программного обеспечения, ознакомиться с интерфейсом программы, скачать демо-версию ПО «СМАРТ-Контроль» и «Краткие рекомендации по настройке ПО «СМАРТ-Контроль» Вы можете в соответствующем разделе сайта нашей компании <http://www.navicom.org/>.



Щелочное цинкование

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

Слабокислое цинкование

ЛГ-50 (А, И) ЛГ-09 (А, Б)

Цианистое цинкование

ДС-3

Осаждение сплавов

Цинкамин-ZF (цинк-железо)

Цинкамин-ZN (цинк-никель)

Никелирование

НХС-1, 2, 3



Лучшая химия для гальванотехники



Пассивирующие концентраты (CrVI-free)
Финишная обработка покрытий

Ирида-ХромТри (А, В, АF, ВF, К)

Ирида-СилХром

Силатек-08 (top-coat)

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



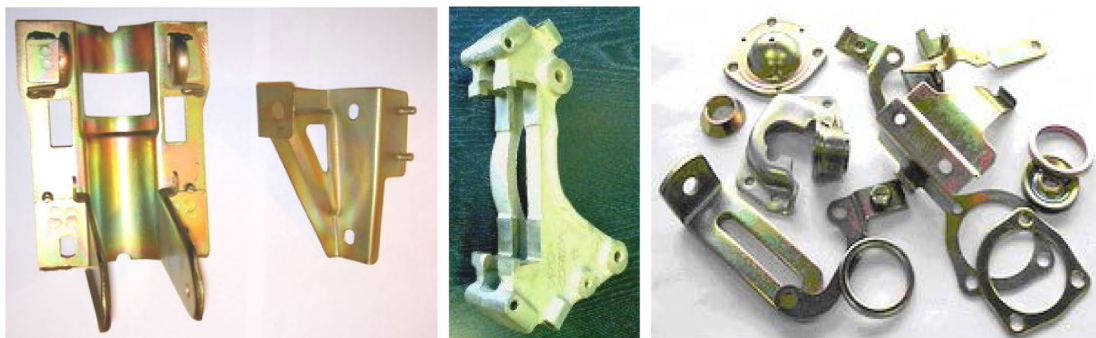
606008, г. Дзержинск, Нижегородская обл., а/я175; тел/факс: (8313) 25-23-46, +7-951-902-91-65
E-mail: igor@chimsn.ru http: www.chimsn.ru

ООО «АРБАТ»

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

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ,
ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ,
ХРОМИТИРОВАНИЕ без Cr(VI)

Подробнее на: www.galvanicrus.ru



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

Наша продукция:

Блескообразующие композиции **НТЦ-Р** для щелочного цинкования,

Дипо-цинк А и Б для слабокислого цинкования;

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

Композиции **Хромит-1А и Хромит-2А** для бесцветного и радужного пассивирования (хромирования) цинковых покрытий, не содержит Cr(VI);

Смесь БФЦ-А для хромирования алюминия;

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

Фирма «АРБАТ» производит более 30 химических продуктов для машиностроения

Наши партнеры:

Свыше 40 предприятий применяют продукцию фирмы «АРБАТ»

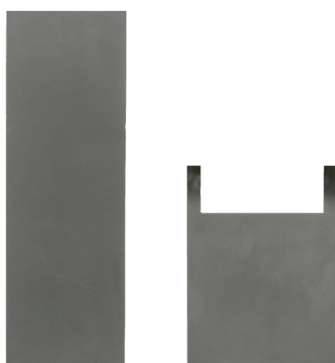
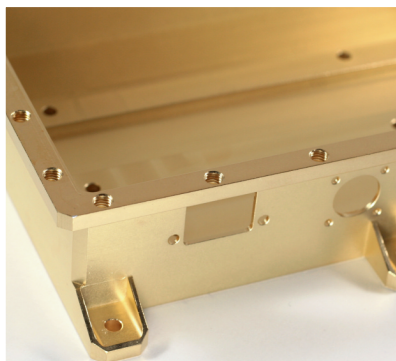


Научно-производственное предприятие «ЭКОМЕТ»

Технологии и оборудование для гальванических производств

Химические продукты от Российского производителя

- подготовка поверхности
- добавки для гальванических процессов
 - цинкование
 - меднение
 - никелирование
 - оловянирование
 - хромирование и пр.
- обработка алюминия и его сплавов
- электролиты золочения и серебрения
- лаковые покрытия (катафорез)
- травление, активация и электрополирование
- временная консервация и пассивация деталей



Услуги

- внедрение технологических процессов
- нанесение серебра, золота и его сплавов
- изготовление платинированных титановых анодов
- химический анализ гальванических растворов



Гальваническое оборудование

- фильтровальные установки Мефиаг
- фильтровальные материалы
- химически стойкие насосы
- выпрямители ФлексКрафт
- пластиковые теплообменники Калорпласт
- ячейки Хулла

Почтовый адрес: 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корпус 4, ИФХЭ РАН, «ЭКОМЕТ»

Тел./факс: (495) 955-45-54, 955-40-33, 954-86-61

Электронная почта: info@ecomet.ru • Интернет: www.ecomet.ru или ecomet.ru

ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ХИМИКО-ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ И ПОДГОТОВКИ ПЕРЕД ОКРАШИВАНИЕМ от ООО «СОНИС»

- ОБЕЗЖИРИВАНИЕ
- ТРАВЛЕНИЕ
- ЦИНКОВАНИЕ
- ХРОМАТИРОВАНИЕ
- МЕДНЕНИЕ
- НИКЕЛИРОВАНИЕ
- ХРОМИРОВАНИЕ
- ФОСФАТИРОВАНИЕ
- ХОЛОДНОЕ ЧЕРНЕНИЕ

Мы помогаем цеховым
технологам находить
оптимальные решения!



Современные блескообразующие добавки
для цинкования

Качество выше – затраты ниже!

«Колцинк АЦФ-2»	«Колсид АР-НТ»
Бесцианистый щелочной	Аммонийно-хлоридный
<ol style="list-style-type: none"> 1. Высокая рассеивающая способность- процесс идеален для цинкования сложнопрофилированных изделий 2. Высокоблестящие нетемнеющие покрытия без "пузырей" осаждаются в широком диапазоне параметров 3. Толщину покрытий можно увеличивать до 35 мкм и выше 4. Покрытия пластичные – выдерживают ударные нагрузки, развальцовки, изгибы и т.д. 	<ol style="list-style-type: none"> 1. При разогреве электролита до 55 °С и выше качество покрытий сохраняется 2. Электролит пенится мало 3. Цинковать можно в барабанах и на подвесках 4. Покрытия получаются без пригаров на выступающих частях и отлично поддаются хромированию 5. Шелушение покрытий отсутствует до значительных толщин (25 мкм и выше) 6. Работает при высоком содержании железа в ванне



Начиная с 1995 года, более 500 предприятий России и стран СНГ перешли на цинкование с добавками от **ООО «СОНИС»**

Ждём Ваших обращений!

Тел.: (495) 545-76-24

517-46-51

info@sonis-co.ru

www.ooo-sonis.rf

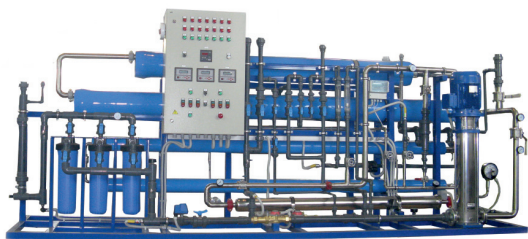
ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

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



ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Добавки для гальваники
LIKONDA, КЕММИКС
- Выпрямительные агрегаты
FlexKraft с пультами ДУ
- Фильтровальные установки
Mefiag
- Электронагреватели
SCANDYMET
- Проектирование и изготовление
оснастки для гальваники
- Изоляция подвесочных
приспособлений



Тел.: (831) 275-82-60, 275-82-61, 275-82-62

www.galvanotech.ru

УДК 628.3:(669.3+621.357)

Динамика ионообменного извлечения медьорганических комплексов из промывных вод гальванического производства

**Григорьева М.С., Жданова А.С., Нистратов А.В.,
Клушин В.Н., Колесников В.А.**

Ключевые слова: ионный обмен, медьорганические комплексы, промывная вода, гальваническое производство

Комплексы меди с тартратом натрия и Трилоном Б, присутствующие в промывных водах гальванических производств, характеризуют в силу их устойчивости известные трудности для извлечения реагентными методами. Сброс таких вод сопряжен с экологическим и экономическим ущербом. Предлагаемый для извлечения этих комплексов ионный обмен на анионообменных смолах Purolite PFA600, AB-17-8 и Purolite A500 исследован при пропускании очищаемого раствора через неподвижный слой зерен ионита с выбором его диаметра, высоты (рис. 1) и расхода раствора (рис. 2). Для каждой системы ионит-раствор найдены зависимости времени защитного действия слоя от его высоты, подчиняющиеся уравнению Шилова. На основании изученных выходных кривых (рис. 3, 4) определены параметры динамики сорбции комплексов меди из названных растворов. Исследована эффективность солевой регенерации отработанных ионитов. Для практического использования рекомендована смола Purolite A500 и предложены параметры процесса, обеспечивающие при циклическом её использовании снижение концентрации меди с 10 до 1 мг/л.

Dynamics of recovery of copper-organic complex from rinse water in plating shops by ion-exchange

**Grigoryeva M.S., Zhdanova A.S., Nistratov A.V., Klushin V.N.,
Kolesnikov V.A.**

Keywords: ion exchange, copper-organic complexes, rinsing water, plating industry.

Removal of copper complexes with tartrate and EDTA from rinse water in plating shops is described (Table 1). Recovery of these complexes is made by ion-exchange using columns with beds of Purolite PFA600, AB-17-8 and Purolite A500 (Figs. 1-5). Regeneration of sorbents was done using 5-10% solution of sodium chloride. A comparative evaluation of process parameters for all resins tested demonstrated better results for Purolite A500. A comparison of three types copper complexes (Table 3) has demonstrated considerable differences in their behavior. More efficient regeneration was found for Purolite A500 (Table 4) which was recommended for practical use on these reasons.

Введение

Актуальность проблемы техногенного загрязнения водных ресурсов соединениями меди по-прежнему остра в связи с её высокой токсичностью и значительной стоимостью. В гальванических технологиях в составе электролитов меднения наряду с неорганическими солями меди используют её устойчивые комплексные соединения, в частности, комплексы с цианидом, тартратом натрия, ЭДТА (этилендиаминтетраацетат натрия, или Трилон Б) и т.п. [1]. Указанные соединения попадают в промывные воды различных операций промывки [2], обезвреживание которых [3] представляет известные трудности из-за малой концентрации примесей и связывания ионов меди в прочные комплексы. Так, в работе [1] подчеркнута низкая эффективность извлечения органических соединений меди традиционными методами очистки (в частности, химическим осаждением и электрофлотацией при $\text{pH} > 8$), что обуславливает сброс загрязнённых ими сточных вод, сопряжённый с соответствующими экологическими платежами и убытками от потери реагентов. Предыдущими исследованиями авторов установлено, что, судя по равновесным характеристикам, для таких соединений перспективно ионообменное извлечение. Настоящая работа характеризует закономерности его динамики с использованием ряда ионитов, наиболее применяемых на практике.

Методическая часть

В работе рассмотрены распространённые в гальванотехнике комплексы меди с органическими лигандами (L), присутствующими в промывных водах в избытке относительно металла. Так, согласно [1] типичный состав промывной воды производства печатных плат характеризует наличие

10 мг/л меди и 100 мг/л тартрата натрия, что соответствует мольному отношению $\text{Cu} : \text{L} = 1 : 2,76$. При этом устойчивы формы медно-тартратных комплексов в виде $\text{Cu}(\text{тартрат})^0$ и $\text{Cu}(\text{тартрат})_2^{2-}$ и медно-трилонатного комплекса $\text{Cu}(\text{ЭДТА})^{2-}$, а избыточная часть лигандов находится в свободной форме. Состав использованных растворов меди (10 мг/л) с указанными лигандами в названном мольном отношении указан в табл. 1.

Предварительными исследованиями выявлено, что комплексы меди в форме отрицательно заряженных органических анионов – тартратного $[\text{Cu}(\text{OH})_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]^{2-}$ в щелочной среде и трилонатного $[\text{CuC}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8]^{2-}$ [1] эффективно извлекают сильноосновные аниониты Purofine PFA600, АВ-17-8 и Purolite A500. Эти сорбенты использованы в исходной Cl-форме после предварительного набухания в дистиллированной воде.

Динамика процесса изучена при комнатной температуре на установке, включающей ёмкость с модельным раствором, подсоединённую к колонке внутренним диаметром 0,37 см и высотой 36 см, загруженной стационарным слоем набухших зерен анионита. Процесс осуществляли пропусканием через него раствора с объёмным расходом 2, 5 и 10 $\text{см}^3/\text{мин}$, периодически отбирая на выходе из колонки его пробы. Анализ в них меди в заметно окрашенном трилонатном комплексе осуществляли прямой фотометрией при длине волны 750 нм и толщине кюветы 5 см, в тартратных комплексах – фотометрией с переводом меди в ярко окрашенный комплекс с купризом при 590 нм в кювете 1 см [4].

Поглотительную способность ионита характеризовали временем защитного действия ($\tau_{\text{пр}}$) слоя (период от начала контакта смолы с раствором до достижения за её слоем концентрации «проско-

Таблица 1. Состав растворов медьорганических комплексов
Table 1. Composition of copper complexes, contained in rinse water

Название комплекса Complex type	Компоненты Components	Концентрация компонентов, г/л Concentration of components, g/l
Cu-NH ₃ -тартрат/tartrate	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,0396
	Тартрат натрия Sodium tartrat	0,1
	Аммиак, 25 % р-р NH ₃	0,0625
Cu-OH-тартрат/tartrate	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,0396
	Тартрат натрия	0,1
	NaOH, 1 н. р-р	0,07
Cu-Трилон Б Cu-EDTA	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,0396
	Трилон /EDTA	0,146
	Борная кислота Boric acid	0,0167

ка» $C_{пр.} = 1$ мг/л) и величиной обеспечиваемой при этом динамической обменной ёмкости по меди:

$$DOE = (C_0 - C_{кон.ср.}) \cdot V_{очист.р-ра} / m_{ионита} \text{ (мг/г)},$$

где C_0 – содержание меди в направляемом в слой растворе; $C_{кон.ср.}$ – средняя концентрация меди в очищенном растворе, мг/л (принята равной $0,5C_{пр.}$); $V_{очист.р-ра}$ – объём очищенного раствора, л; $m_{ионита}$ – масса ионита, г.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Основными факторами, влияющими на показатели динамики ионообменной очистки, являются внутренний диаметр колонки, высота слоя зерен смолы, расход очищаемого раствора и его состав, тип ионита.

1. Обоснование условий выполнения экспериментов

Начальные эксперименты выполнены с колонкой внутренним диаметром 8 мм и ионитом Purolite A500 с высотой слоя зерен 3 см при объёмном расходе очищаемого раствора $2 \text{ см}^3/\text{мин}$. Эти условия не обеспечивали достижения заданной величины (1 мг/л) проскоковой концентрации меди ($C/C_0 > 0,15$), обуславливая необходимость увеличения высоты слоя ионита. Однако, при данном диаметре колонки и высоте слоя смолы расчетный объём обрабатываемого раствора превышает $3,6 \text{ л}$, обуславливая 30 часовую продолжительность опыта. В этой связи для сокращения последней использована колонка с внутренним диаметром $3,7 \text{ мм}$. Выходные кривые для слоев смолы высотой $4,5$ и 9 см (объём набухшего ионита $0,5$ и 1 см^3 соответственно), полученные при расходе раствора $5 \text{ см}^3/\text{мин}$, показаны на рис. 1.

Данные рис. 1 свидетельствуют, что даже слой высотой 9 см не обеспечивает требуемую конечную концентрацию меди (минимальное достигаемое отношение $C/C_0 = 0,14$), вызывая необходимость увеличения высоты слоя смолы.

Влияние расхода очищаемого раствора на эффективность его очистки слоем смолы Purolite A500 высотой 15 см показано на рис. 2.

Сопоставление кривых рис. 2 указывает на банальный факт связи времени защитного действия слоя сорбента и интенсивности фильтрации через него раствора, позволяя фиксировать её на уровне 5 мл/мин .

2. Обработка и моделирование выходных кривых

Построение выходных кривых изучаемых комплексов в условиях сравнительно большой длительности очистки позволяет достаточно точ-

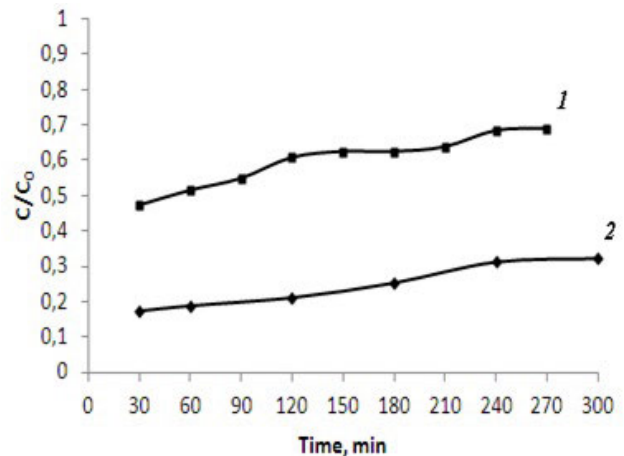


Рис. 1. Выходные кривые сорбции комплекса Cu-NH_3 -тарtrat слоями смолы Purolite A500 разной высоты: 1. – $4,5 \text{ см}$; 2. – 9 см

Fig.1. Sorption of Cu-NH_3 -tartrate complex on Purolite A500 layers of different thickness: 1. – $4,5 \text{ cm}$; 2. – 9 cm

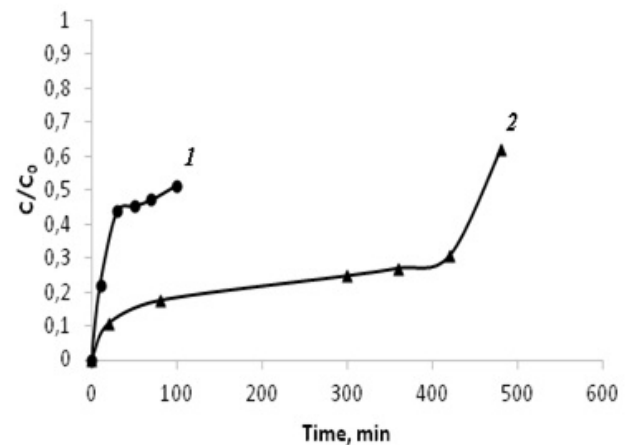


Рис. 2. Выходные кривые сорбции комплекса Cu-NH_3 -тарtrat слоем смолы Purolite A500 высотой 15 см при различных расходах раствора: 1. – 10 мл/мин ; 2. – 5 мл/мин

Fig.2. Sorption of Cu-NH_3 -tartrate complex on Purolite A500 layer with thickness 15 cm at different flow rate: 1. – 10 ml/min ; 2. – 5 ml/min

ное определение параметров динамики процесса. Зависимости C/C_0 комплекса Cu-NH_3 -тарtrat от времени для испытываемых ионитов представлены на рис. 3, а таковые для Purolite A500 и разных комплексов – на рис. 4.

Параметры универсальной модели выходных кривых согласно [3] связаны выражением:

$$\tau_i = A + B \ln F_i - C \ln(1 - F_i)$$

(где A, B, C – коэффициенты; $F_i = C_i/C_0$ – степень заполнения сорбента; C_0 – начальная концентрация поглощаемого вещества, моль/л; C_i – его концентрация на выходе из колонки для времени τ_i , моль/л; τ_i – время достижения F_i) и могут быть оценены методами регрессионного анализа наклонного участка динамической кривой (табл. 2;

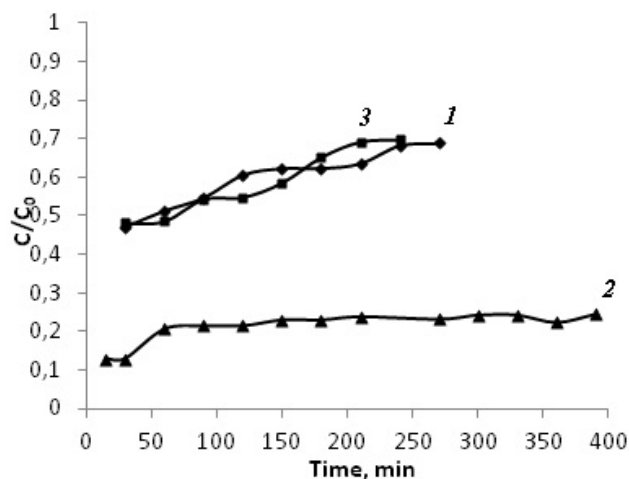


Рис. 3. Выходные кривые комплекса Cu-NH_3 -тарtrat для испытываемых ионитов (высота слоя 4,5 см): 1. - Purolite A500; 2. - Purolite PFA 600; 3. - AB-17-8

Fig.3. Sorption of Cu-NH_3 -tartrate complex on different resins (layer thickness 4,5 cm)

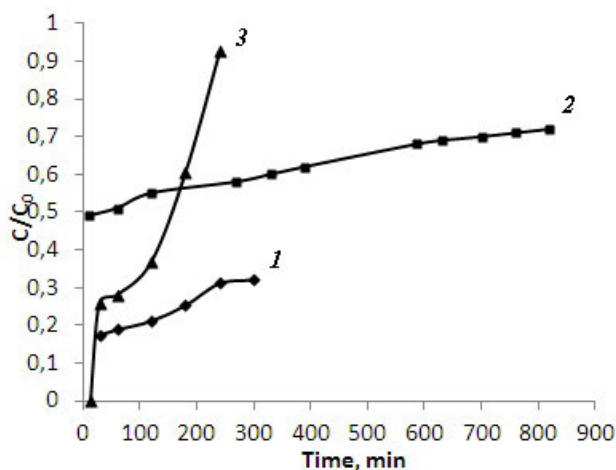


Рис. 4. Выходные кривые изучаемых комплексов для Purolite A500 (высота слоя 9 см): 1. - Cu-NH_3 -тарtrat; 2. - Cu-OH -тарtrat; 3. - Cu -Трилон Б

Fig.4. Complexes sorption on Purolite A500 layer, layer thickness 9 cm: 1. - Cu-NH_3 -tartrate; 2. - Cu-OH -tartrate; 3. - Cu-EDTA

здесь использована программа «Поиск», разработанная в РХТУ им. Д.И. Менделеева).

Анализ данных табл. 2 позволяет выявить следующие особенности процесса очистки в неподвижном слое смолы. Во-первых, слои высотой 4,5 и 9 см из-за заданного малого времени контакта с растворами не обеспечивают защитного действия, но и не достигают полного насыщения за 4-13,5 ч. Во-вторых, при извлечении медь-аммиак-тарtratного комплекса наибольшую величину полной динамической ёмкости (ПДОЕ) демонстрирует гелевый ионит Purolite PFA600, которому многократно (в 3,7-5 раз) уступают обе другие смолы. Это заключение подтверждает и соотно-

шение коэффициентов распределения и особенно констант ионного обмена аммиак-тарtratного комплекса: Purolite PFA600 \gg AB-17-8 \gg Purolite A500. Оцененная по ПДОЕ селективность смолы Purolite A500 к извлекаемым комплексам меди уменьшается в ряду лигандов: Трилон Б $>$ OH -тарtrat $>$ NH_3 -тарtrat, константа обмена также выше для трилонатного комплекса меди. В-третьих, высота работающего слоя (зоны массопереноса) минимальна для ионита AB-17-8 при поглощении Cu-NH_3 -тарtrat. В-четвёртых, лимитирующие стадии ионообменной очистки различаются для пар комплекс-ионит, что отражают соответствующие коэффициенты диффузии и массопереноса (табл. 2). В частности, наивысшая скорость процесса характерна для извлечения комплекса Cu-NH_3 -тарtrat ионитом AB-17-8.

По совокупности характеристик лучшим поглотителем медьорганических соединений представляется смола Purolite PFA600, однако при эксплуатации следует учитывать и полноту регенерации отработанных ионитов. В статических условиях (настаивание в течение 3-4 суток) при насыщении тарtratным комплексом и обработке рассматриваемых ионитов раствором NaCl (100 г/л) только смоле Purolite A500 удаётся регенерировать со степенью более 98 %, что и послужило основанием её выбора для дальнейших исследований.

3. Влияние высоты слоя ионита на время защитного действия

Задачи проектирования сорбционных процессов предполагают наличие зависимостей времени защитного действия от высоты слоя ионита. Ранее выполненное изучение равновесия взаимодействия рассматриваемых комплексов с ионитом Purolite A500 (рис. 5) выявило избирательность их поглощения, отражённую в выпуклой форме изотерм.

Такое условие позволяет привлечь к описанию динамики процесса уравнения Н.А. Шиловой [5]:

$$\tau_{\text{зп}} = K \cdot H - \tau_0 = K \cdot (H - H_0),$$

где $\tau_{\text{зп}}$ – время защитного действия, мин; K – коэффициент защитного действия, мин/см; H – высота слоя, см; τ_0 – потеря времени защитного действия, мин; H_0 – высота работающего слоя, см. Для определения последней в указанных выше условиях фиксировали время появления проскоковой концентрации меди (1 мг/л) за слоями ионита разной высоты. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Данные табл. 3 свидетельствуют, что величина коэффициента защитного действия слоя зерен характеризуемого ионита, выражающего обратную скорость перемещения сорбционного фронта по слою, сильно зависит от типа извлекаемого комплекса меди. Наиболее значима она для комплекса меди с аммиаком и тарtratом. В то же

Таблица 2. Характеристики динамического процесса извлечения медьорганических комплексов различными ионитами
Table 2.

Комплекс/Complex	Cu-NH ₃ -тарtrat/tartrate			Cu-Трилон Б Cu-EDTA	Cu-OH-тарtrat/ tartrate
	Purolite A500	Purofine PFA 600	AB-17-8	Purolite A500	
Ионит/Ionite	Внутренняя Диффузия Inner diffusion	Внешняя диффузия External diffusion	Химическая реакция Chemical reaction	Внешняя диффузия External diffusion	Внутренняя диффузия Inner diffusion
Лимитирующая стадия limiting stage					
A	57,08	2462	311,6	258,1	-25,1
B	17,04	1517	179,3	9,267·10 ⁻⁷	752,8
C	178,9	7,652·10 ⁻⁵	170,4	157,4	806,4
Динамическая обменная ёмкость, мг/см ³ ионита Dynamic exchange capacity mg/cm ³ of ionite	6,48	99,6	32,8	19,3	-
Полная динамическая обменная ёмкость, мг/см ³ ионита Full dynamic exchange capacity mg/cm ³ of ionite	15,6	131	35,7	25,3	74,5
Коэффициент распределения Distribution coefficient	655,6	9440	3116	503	142
Высота слоя ионита, см Layer thickness, cm	4,5	4,5	4,5	9	9
Время контакта, мин Contact time, min	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2
Высота работающего слоя, см Thickness of working layer, cm	8,21	12,8	6,61	25,3	17,5
Константа ионного обмена Ion-exchange constant	1,05	1,98·10 ⁷	600	1,69·10 ⁸	1,07
Время защитного действия, мин Protection time, min.	0	0	0	0	0
Коэффициент диффузии, см ² /с Diffusion coefficient, cm ² /s	2,787·10 ⁻⁷ (внутренняя/inner)	2,25·10 ⁻⁶ (внешняя/external)	-	1,68·10 ⁻⁶ (внешняя/inner)	4,429·10 ⁻⁸ (внутренняя/external)
Коэффициент массопереноса, с ⁻¹ Mass transport coefficient	1,956·10 ⁻³	0,104	-	0,0533	3,108·10 ⁻⁴
Константа скорости реакции, с ⁻¹ Reaction rate constant	-	-	0,574	-	-

время высота работающего слоя (длина зоны массопереноса), характеризующая скорость поглощения комплексных ионов, минимальна для гидроксид-тартратного комплекса и сопоставима для других, хотя и значительно отличается от рассчитанной по модели (табл. 2). В целом данные табл. 3 позволяют более надёжно прогнозировать время защитного действия слоя зёрен ионита Purolite A500 заданной высоты.

4. Эффективность регенерации ионита

Регенерацию отработанных анионитов, использованных в исходной Cl-форме, обычно осуществляют 5-10 % раствором NaCl, пропуская его через слой зерен смолы противотоком [6]. В наших экспериментах в колонку подавали регенерирующий раствор поваренной соли концентрацией 100 г/л (из расчета 4-5 мл на 1 см³ набухшего ионита), пропуская его снизу вверх со скоростью 1 м/ч. Регенерат собирали в ёмкость для анализа. Степень регенерации оценена как отношение динамичес-

Таблица 3. Параметры уравнения Шилова процесса извлечения медьорганических комплексов
Table 3. Shilov's equation parameters for the recovery of copper-organic complexes

Ионит/Ionite	Purolite A500		
	Cu-NH ₃ -тарtrat Cu-NH ₃ -tartrate	Cu-OH-тарtrat Cu-OH-tartrate	Cu-Трилон Б Cu-EDTA
Коэффициент защитного действия, мин/см Protective action coefficient, min/cm	15,3	6,33	1,88
Высота работающего слоя, см Thickness of working layer, cm	10,8	4,8	8,2
Потеря времени защитного действия, мин Time losses for protective action, min	180	30,3	15,1

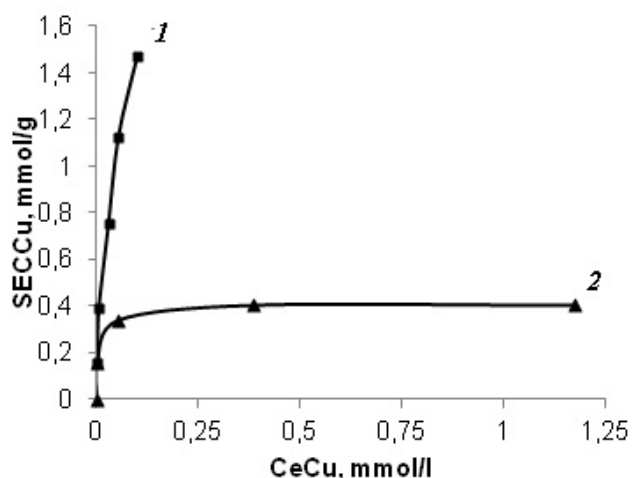


Рис. 5. Изотермы ионного обмена комплексов меди на ионите Purolite A500 (20±2 °C):

1.- Cu-NH₃-тарtrat; 2. - Cu-Трилон Б

Fig.5. Isotherms of ion-exchange of Cu complexes on Purolite A500 (20±2 °C): 1.- Cu-NH₃-tartrate; 2. - Cu-EDTA

кой обменной ёмкости смолы по меди во втором цикле очистки к исходной ДОЕ ионита. Результаты регенерации и повторного использования смолы Purolite A500 для извлечения двух медьорганических комплексов представлены в табл. 4.

Таблица 4. Показатели эффективности регенерации ионита Purolite A500 при извлечении тарtratных комплексов меди

Table 4. Efficiency of Purolite A500 regeneration in the process of tartrate complexes recovery

Циклы использования ионита Recovery cycles	Cu-OH-тарtrat			Cu-NH ₃ -тарtrat		
	$\tau_{пр}$, мин/ min	ДОЕ, мг/г; mg/g	Степень регенерации, % Regeneration degree, %	$\tau_{пр}$, мин/ min	ДОЕ, мг/г; mg/g	Степень регенерации, % Regeneration degree, %
1	16,5	3,04	76	53,4	5,75	84
2	12,5	2,31	27	45	4,81	100
3	4,5	0,83	-	54,2	5,86	-

Как следует из информации табл. 4, регенерация отработанного ионита в указанных условиях протекает с разной эффективностью. При извлечении комплекса Cu-OH-тарtrat регенерированной смолой время защитного действия и ёмкость резко падают из-за необратимого связывания комплекса. В случае же комплекса Cu-NH₃-тарtrat после снижения обоих показателей в результате первой регенерации их величины достигают исходных значений, а полнота повторной регенерации свидетельствует о возможности эффективного циклического использования данного ионита.

Полученный в двух циклах регенерат – раствор хлорида меди концентрацией 1,07-1,15 г/л. Содержание в нём меди более чем в 100 раз превышает таковое в очищаемом растворе, вследствие чего регенерат можно использовать для её выделения цементацией, электролизом либо другими методами [7].

Закключение

Извлечение охарактеризованных медьорганических комплексов из промывных вод гальванического производства синтетическими анионитами перспективно с точки зрения глубины очистки

(остаточная концентрация меди до 1 мг/л) и возможности циклического использования поглотителя. Макропористый ионит Purolite A500, уступающий ионитам Purolite PFA600 и АВ-17-8 в селективности и ёмкости по удаляемым соединениям, превосходит их в обеспечиваемой степени регенерации. Выявленные параметры динамики процессов очистки для разных сочетаний ионит-медьорганический комплекс позволяют оценить размеры соответствующего оборудования и режимов его эксплуатации. Более глубокая оценка влияния состава комплексов меди на эффективность их ионообменного извлечения требует отдельных исследований.

Литература

References

1. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. – М.: Химия, 2007. – С. 107-111.
Kolesnikov V.A. Il'in V.I., Kapustin Yu.I. Purification of industrial waste water. M.: Chemistry, 2007. P. 107-111.
2. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т. 2. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.
Timonin A.S. Industrial ecology reference book. Publishing of N.Bochkareva. 2003. -884 p.
3. Колесников А.В., Кисиленко П.Н., Графов Д.Ю., Ильин В.И. Анализ эффективности работы электрохимической, мембранной и сорбционной технологии очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов и органических примесей. Гальванотехника и обработка поверхности. 2014. Т XXII. № 3. С.45-53.
Kolesnikov A.V., Kisilenko P.N., Grafov D.Yu., Ilyin V.I. Analysis of efficiency of electrochemical, membrane and sorption technologies of wastewater purification from ions of heavy metals and organic impurities. Electroplating and surface treatment. 2014. V. XXII. No. 3. P. 45-53.
4. Лабораторный практикум по курсу «Промышленная экология»: учебное пособие / Н.Е. Кручинина, Н.А. Тимашева, Н.А. Иванцова, Е.В. Костылева. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2012. – 144 с.
Laboratory Manual Industrial Ecology. Textbook. M.: Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2012. – 144 p.
5. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984 г. – 592 с.
Kel'tsev N.V. Fundamentals of adsorption technology. M.: Chemistry, 1984. -592 p.

6. Рябчиков Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования. – М.: ДеЛипринт, 2004. – 328 с.
Ryabchikov B.E. Modern Methods of Water Purification for Industrial and Home Use. M.: DeLiprint, 2004. -328 p.
7. Ресурсосбережение и экологическая безопасность электрохимических производств. Обезвреживание и утилизация твёрдых отходов: учебно-метод. пособие. / сост. В.И. Ильин, А.В. Колесников. – М.: ИЦ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 68 с.
Resource Saving and Environment Protection for Electrochemical Industries. Utilization and Treatment of Solid Wastes. Textbook M.: Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2014. – 68 p.

Сведения об авторах

Григорьева Мария Сергеевна – магистрант, кафедра промышленной экологии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9; marilove20562@mail.ru

Жданова Анастасия Станиславовна – магистрант; ctasya93@mail.ru

Нистратов Алексей Викторович – кандидат технических наук, доцент, alvinist@yandex.ru; тел.служ.: 8(499)9788901

Клушин Виталий Николаевич – доктор технических наук, профессор; klouch@muctr.ru; тел.: 8(499)9788901

Колесников Владимир Александрович – доктор технических наук, профессор; заведующий кафедрой технологии неорганических веществ и электрохимических процессов.

Information about authors

Grigoryeva Mariya Sergeevna – Postgraduate student; Dept. of industrial ecology; Moscow University of Chemical Technology of Russia; e-mail: marilove20562@mail.ru

Zhdanova Anastasiya Stanislavovna - Postgraduate student; e-mail: ctasya93@mail.ru

Nistratov Alexey Viktorovich – Cand. of technical sciences; associate prof., e-mail: alvinist@yandex.ru; tel.: 8(499)9788901

Klushin Vitaliy Nikolaevich – Doctor of technical sciences, professor; e-mail: klouch@muctr.ru; tel.: 8(499)9788901

Kolesnikov Vladimir Alexandrovich - doctor of technical sciences, professor; Head of Department of technology of inorganic substances and electrochemical processes; e-mail: artkoles@list.ru

УДК 666.3:66.9:66.092.4

Исследование процесса химического серебрения диэлектрических материалов на основе углепластика

Спешилов И.О., Лазарев П.Ю., Ваграмян Т.А.

Ключевые слова: химическая металлизация, серебрение, блестящие покрытия, углепластик

Изучено влияние подготовки поверхности диэлектрического материала на основе углепластика (таблица 1, рис. 2, 3), состава раствора серебрения (рис. 4, 5) и режима его работы (рис. 1, 6) на качество формируемого покрытия. Исследована зависимость блеска формируемого покрытия от шероховатости исходного материала (рис. 7). Определён состав раствора травления для получения блестящих покрытий (таблица 2).

A Study of Electroless Silver Plating on Nonconductors Based on Carbon Fibers

Speshilov I.O., Lazarev P.Yu., Vagramyan T.A.

Key words: electroless plating, silver plating, bright coatings, carbon-fiber plastics.

The process of electroless silver plating on polymers reinforced by carbon fibers was studied. For better adhesion of silver layer different pretreatments were tested and a combination of roughening sufficient for the adhesion which still does not affect the brightness of silver sentence was found (Tables 1, 2). The effects of silver-plating bath composition on the coating characteristics were studied (Figs. 1-6). Optimum parameters of plating conditions and bath composition were determined (Fig.7).

Волноводы находят широкое применение в современной технике. Основным их недостатком является большая масса. Данную проблему можно решить, изготавливая волноводы из более лёгкого материала, например, из углепластика, который при малой массе обладает высокой прочностью и жёсткостью. Однако, как и в случае других материалов, используемых для волноводов, поверхность углепластика необходимо покрыть серебром, для придания электропроводности, зеркального блеска и увеличения отражательной способности [1]. В данной работе использовалось химическое серебрение, так как волноводы имеют сложный профиль [2].

Методика эксперимента

Металлизируемые образцы представляли собой пластины из углепластика, а именно угле-

родные волокна, расположенные в матрице из эпоксидной смолы.

Для приготовления всех растворов применяли дистиллированную воду и реактивы марки ХЧ. После каждой стадии образцы промывали дистиллированной водой и высушивали при температуре $100 \pm 2^\circ\text{C}$ до постоянной массы, при сенсбилизации сушку не проводили.

Изменение массы образцов определяли с помощью весов марки AND GR-200 (класс точности 1 по ГОСТ 24104-88). Исследование морфологии поверхности образцов проводили при помощи конфокального лазерного микроскопа LEXT OLS 4100. Для оценки степени шероховатости использовали параметр R_a – среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля в пределах базовой длины.

Блеск покрытий определяли с помощью блескомера elcometer 480. Для численной оценки величины блеска использовали соответствующую шкалу GU (Gloss Unit – единиц блеска). Значению 0 по шкале GU соответствует матовая поверхность с нулевым отражением, а значению 2000 по шкале GU соответствует глянцевая поверхность. Рассчитывался индекс отражения. Измерения проводили на трёх разных участках испытуемого покрытия. За результат принимали среднее арифметическое трёх определений при условии, что отклонение между минимальным и максимальным измерениями не превышает 5 ед. блеска [3]

С помощью энергодисперсионного спектрометра EDX-7000 определялся состав покрытия и наличие примесей.

Для подготовки поверхности всех образцов проводили следующие стадии: обезжиривание, травление, сенсибилизация, активация и серебрение [4, 5, 8]. Составы растворов и режимы данных стадий представлены в табл. 1.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для химической металлизации диэлектриков необходима их предварительная обработка, которая включает в себя ряд стадий: обезжиривание, травление, сенсибилизация и активация. Данные процессы для химической металлизации керамических материалов исследовались в работах [6, 7]. Однако, травление углепластика растворами, содержащими бихромат калия и серную кислоту, представленными в данных работах, не дало положительных результатов. В связи с этим

была предпринята попытка заменить бихромат калия на перманганат калия.

Было установлено, что при использовании раствора травления, содержащего перманганат калия и серную кислоту, на поверхности образцов образовывалась плёнка, которая препятствовала адсорбции гидроксихлорида олова, что в дальнейшем препятствовало образованию серебряного покрытия. Исследование поверхности образцов после всех стадий с помощью энергодисперсионного анализа показало наличие на ней марганца и следов серебра и палладия (табл.2). При этом убыль массы после всех стадий составила 1,26 г/м². Вследствие этого было решено заменить травление на раствор, содержащий серную кислоту и пероксид водорода. После травления данным составом при нанесении серебра осаждается блестящее покрытие с хорошей адгезией. При температуре серебрения от 20 до 60°C толщина серебряного покрытия за 20 минут составила от 0,47 до 1,14 мкм (рис 1). Для получения качественного токопроводящего покрытия толщиной 6 – 9 мкм (ГОСТ 9.303–84) возможно проводить процесс серебрения в течение более длительного времени в обновляемом растворе, что запланировано изучить в дальнейших исследованиях.

Было изучено влияние времени травления образцов в растворе, содержащем пероксид водорода, на качество и толщину серебряных покрытий. Результаты представлены на рисунках 2, 3. Травления менее 3 минут недостаточно для придания поверхности шероховатости ($Ra < 0,5$ мкм) и прочного сцепления покрытия с основой. После травления более 6 минут образец обладает

Таблица 1. Состав растворов и режимы стадий подготовки поверхности перед химическим серебрением

Table 1. Pretreatment stages for electroless silver plating. Composition of solutions and operating conditions

Операция Operations	T, °C	τ, мин (min)	Компонент Component	C, г/л (g/l)
I Обезжиривание Alkaline cleaning	60	20	NaOH	50
			Na ₂ CO ₃	80
			Na ₃ PO ₄	40
			OC- 20*	8
II Травление Etching	22	20	K ₂ Cr ₂ O ₇	200
			H ₂ SO ₄	600
III Сенсибилизация Sensitizing	22	5	HCl	50
			SnCl ₂	25
IV Активация Activation	22	3	HCl	18
			PdCl ₂	1

*OC-20 - Смесью полиэтиленгликолевых эфиров синтетических первичных высших жирных спиртов фракции C16 – C18 (ГОСТ 10730 – 82 с Изм. 1 – 3).

OC-20 – A mixture of polyethylene glycol primary aliphatic alcohols C16 – C18

Таблица 2. Состав покрытия после стадии серебрения в зависимости от состава травления.
Table 2. Composition of the coating after silver plating for different composition of etching solution

Элемент Element	Травление, содержащее $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ Etching in $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	Травление, содержащее $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ Etching in $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$
Ag	0,5%	95,8%
Mn	80%	0%
Pd	0,1%	0%
Остальное Others	19,4%	4,2%

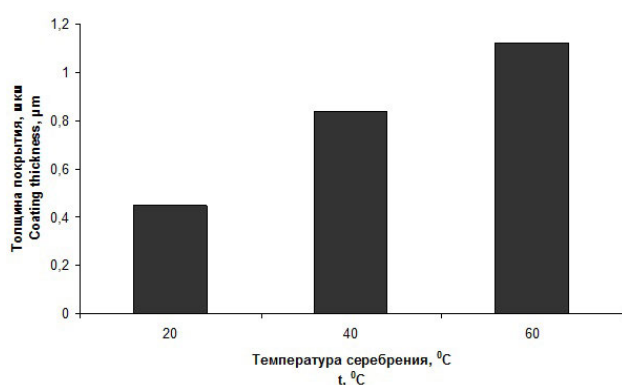


Рис. 1. Зависимость толщины покрытия от температуры серебрения

Fig.1. Effect of solution temperature of the thickness of silver coating

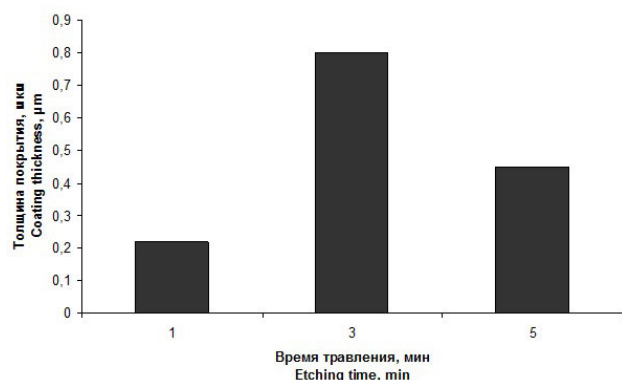


Рис. 2. Зависимость толщины покрытия от продолжительности травления

Fig.2. Effect of Etching time on the coating thickness

слишком большой шероховатостью ($R_a > 1,5$ мкм), которая не позволяет сформировать качественное блестящее покрытие. Наилучшими показателями блеска обладали серебряные покрытия, полученные после травления в течение 3 минут.

С целью изучения влияния параметров и режимов процесса серебрения были изменены условия проведения данной стадии. Проведены эксперименты с изменением концентрации лиганда (NH_4OH) (рис.4).

При концентрациях лиганда ниже 190 г/л его недостаточно для связывания серебра в комп-

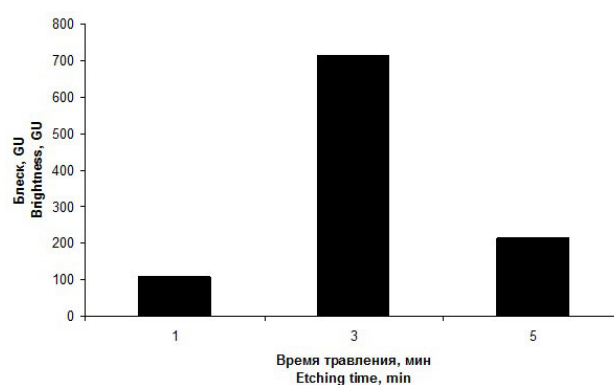


Рис. 3. Зависимость блеска покрытия от продолжительности травления

Fig.3. Effect of etching time on the coating brightness

лекс, поэтому серебро быстро восстанавливается в объеме раствора. При концентрациях лиганда свыше 230 г/л наблюдается снижение массы осадка, связанное с тем, что скорость восстановления серебра падает. Рекомендуемая концентрация лиганда (NH_4OH) принята равной 210 – 240 г/л.

В результате изучения влияния концентрации глюкозы (восстановителя) в растворе химического серебрения было установлено, что концентрации восстановителя менее 22 г/л недостаточно для полного восстановления серебра, а при содержании глюкозы выше 28 г/л серебро выпадает в объеме раствора.

Исследование влияния концентрации ионов водорода позволило установить, что при pH равном 13 достигается максимальная удельная масса осадка (рис.6). Это связано с тем, что ионы OH^- участвуют в реакции восстановления серебра, и при pH менее 13 скорость реакции резко снижается, а при pH более 13 формируется рыхлое, легко отслаивающееся покрытие.

При выбранных рабочих концентрациях и режимах стадий серебрения (NH_4OH – 230 мл/л, глюкоза – 23 г/л, AgNO_3 – 2 г/л, pH 13, температура 60°C) было изучено влияние исходной шероховатости образцов на морфологию и шероховатость покрытий. Электронные фотографии образцов представлены на рис.7. При обработке образцов с шероховатостью $R_a = 0,138$ мкм были получены покрытия с блеском от 218,5 до 712,8 GU; металлизация образцов с ше-

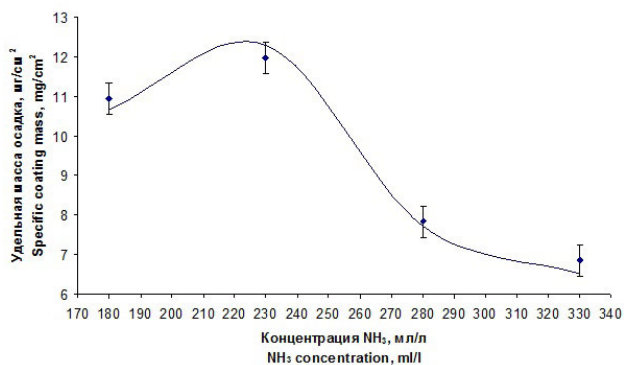


Рис. 4. Зависимость удельной массы осадка от концентрации комплексообразующего вещества
Fig.4. Effect of ligand concentration on the specific mass of the deposit

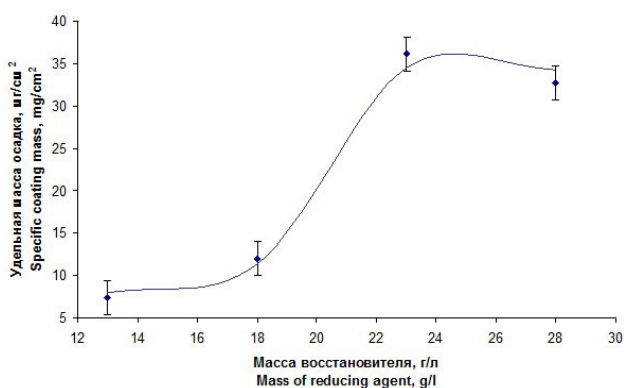


Рис. 5. Зависимость удельной массы осадка от концентрации восстановителя (глюкоза)
Fig.5. Effect of the mass of reducing agent (glucose) on the specific mass of the deposit

роховатостью Ra более 2 мкм не позволила получить блестящие покрытия, их блеск составил от 6,1 до 13,4 GU (угол определения блеска 20°). Меньший блеск на более шероховатых образцах объясняется тем, что слой серебра недостаточно выравнивает поверхность образца. Для получения гладких блестящих покрытий рекомендуется использовать образцы с шероховатостью Ra не более 0,138 мкм.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что для получения блестящих серебряных не отслаивающихся покрытий на подложке из углепластика целесообразно использовать раствор травления, содержащий серную кислоту и пероксид водорода, с исходной шероховатостью Ra порядка 0,1 мкм.

Литература References

1. Изюмова Т. И., Свиридов В. Т. Волноводы, коаксиальные и полосковые линии. М., «Энергия», 1975. 112 с.
Izhumova T.I., Sviridov V.T. Waveguides, coaxial and strip lines. M., Energy, 1975. 112 p.

2. Буркат Г. К. Серебрение, золочение, палладирование и родирование. / Под ред. П.М. Вячеславова. Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1984. 86 с.

Burkat. G.K. Silver, gold, palladium and rhodium plating. Ed.by Vyacheslavov P.M. L.: Mashinostroenie, 1984. 86 p.

3. Абрашов А. А., Григорян Н. С., Ваграмян Т. А., Смирнов К. Н. Методы контроля испытаний электрохимических и конверсионных покрытий. М.: РХТУ им Д. И. Менделеева, 2016. 212 с.
Abrashov A.A., Grygoryan N.S., Vagramyan T.A., Smirnov K.N. Testing methods for electrochemical and conversion coatings. M.: Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2016. 212 p.

4. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. – 3-е изд., перераб. Л.: Химия, 1985. 144 с.

Shalkauskas M., Vashkylis A. Electroless plastics metallization. L.: Chemistry, 1985. 103 p.

5. Вансовская К. М. Металлические покрытия нанесенные химическим способом / Под ред. П.М. Вячеславова. Л.: Машиностроение, Ленингр. отделение, 1985. 103с.

Vansovskaya K.M. Electroless metal coatings. Ed.Vyacheslavov P.M. L.: Mashinostroenie, 1985, 103 p.

6. Спешилов И. О., Вартанян М. А., Макаров Н. А. и др. Химическое серебрение керамических диэлектриков на основе оксида алюминия // Стекло и керамика. 2015. № 12. С. 19 – 22.

Speshilov I. O., Vartanyan M. A., Makarov N. A. et al. Chemical Silvering of Ceramic Dielectrics Based on Aluminum Oxide // Glass and Ceram. 2015. V. 72. N 11. P. 451 – 453.

7. Спешилов И. О., Вартанян М. А., Ваграмян Т. А., Мальянова Т. О. и др. Подготовка поверхности керамических материалов для химического серебрения // Стекло и керамика. 2017. №2. С. 29 – 32.

Speshilov I. O., Vartanyan M. A., Vagramyan T. A., Malyanova T. O. et al. Ceramic surface

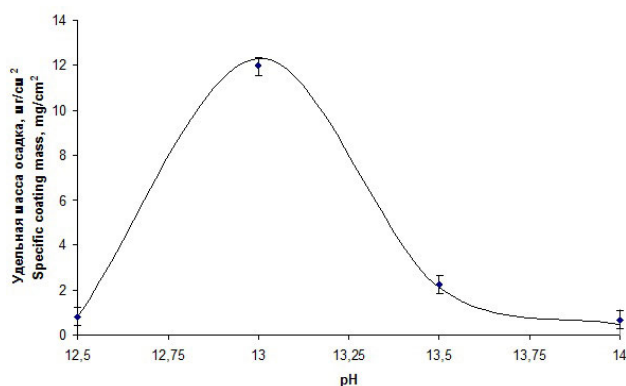


Рис. 6. Зависимость удельной массы осадка от pH раствора
Fig.6. Effect of solution pH on the specific mass of the deposit

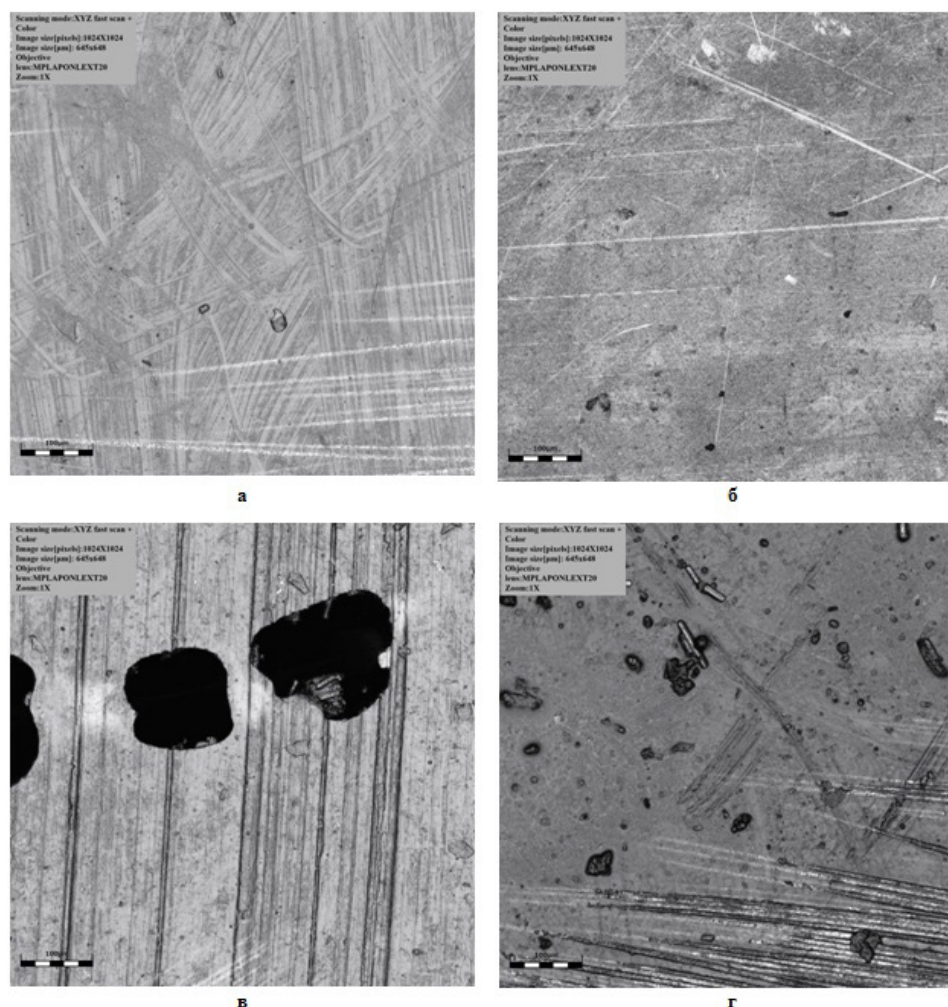


Рис. 7. Фотографии образцов, полученные на электронном микроскопе (а – исходный образец с малой шероховатостью; б – образец с малой шероховатостью, покрытый серебром; в – образец с большой шероховатостью; г – образец с большой шероховатостью, покрытый серебром)/

Fig.7. Microphotos of the surface of plated specimens (а – original surface with low surface roughness; б – same after silver plating; в – original surface with higher roughness; г – same after silver plating)

preparation for chemical silvering// Glass and Ceram. 2017. V. 72. N 11. P. 451 – 453.

8. Брандес М. Металлизация пластмасс. Основы и процессы, современное состояние и разработки, нацеленные на будущее. Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т XIX. № 1. С.46-49. Brandes M., Plating on Plastics. Fundamentals and processes, state-of-the-art and future development. Electroplating and surface treatment. 2011. V. XIX. No. 1. P. 46-49.

Сведения об авторах

Спешилев Иван Олегович – Аспирант, кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии; Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»;

ва»; 125047, Миусская пл., д.9; 8-499-978-94-51; 89169647837556; e-mail: vanya-speshilov@ya.ru

Лазарев Павел Юрьевич – студент; e-mail: paul_laz@mail.ru

Ваграмян Тигран Ашотович – заведующий кафедрой, доктор технических наук, профессор; тел.: 8-499-978-95-42; e-mail: vagramyan@muctr.ru

Information about authors

Speshiliv Ivan O. – postgraduate, Dept. «Innovative materials and corrosion protection», Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miusskaya sqv. 9, tel. 8(499)978-94-51; e-mail: vanya-speshilov@ya.ru

Lazarev Pavel Yu. – student, e-mail: paul_laz@mail.ru

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

О медном подслое при никелировании медных сплавов
On copper underlayer prior to nickel plating on copper based alloys

ВОПРОС: Прошу Вас помочь разобраться - является ли правильным требование в технологическом процессе о необходимости нанесения медного подслоя толщиной 3 мкм на детали из бронзы и латуни марки ЛС-59 перед нанесением покрытий Н. или Н. О-Ви, а также никелевого подслоя толщиной 3 мкм на детали из латуни марки Л 63 перед нанесением покрытия М. О-Ви. (для обеспечения качественного сцепления покрытий с деталями).

Требование о необходимости нанесения медного подслоя на детали из бронзы и латуни марки ЛС-59 взято из ОСТ 107.9.3001 «Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору» п.2.30: для обеспечения качественного сцепления металлических покрытий с деталями из бронзы, латуни ЛС-59, с деталями из меди и ее сплавов (имеющими паяные швы) наносить медный подслоем (МЗ). Откуда взято требование о никелевом подслое для латуни Л 63 неизвестно. Почему медный подслоем нужно наносить только на латунь марки ЛС-59 (может из-за содержания в составе ЛС-59 согласно ГОСТ 2208-2007 олова в количестве 0,3% а, хотя есть марки (ЛО90, ЛО62) с содержанием олова до 1,1%). У нас на предприятии детали изготавливают из латуни марок ЛС-59 (олова 0,3%), Л 63(олова в составе нет). Зачем нужно наносить никелевый подслоем на латунь марки Л 63, целесообразно ли наносить медный подслоем на латунь любой марки, в том числе Л 63 перед никелированием деталей?

ОТВЕТ: Необходимость нанесения никелевого покрытия перед оловянированием или нанесением сплава олово-висмут обусловлено наличием в латуни большого количества цинка.

У олова, особенно гальванического, есть серьёзный недостаток – лёгкая подверженность «оловянной чуме». Гальванически осаждённое олово находится в виде компактного металла, в (β) модификации. Но при хранении (несколько недель) олово склонно переходить в серую (α) модификацию. При этом оловянные покрытия вначале темнеют, теряют блеск, а при более длительном хранении – рассыпаются в порошок. По этой причине олово теряет способность к пайке, а уже в припаянных элементах теряется контакт. Особенно быстро этот процесс идёт при низких температурах (-10 °С).

При длительном хранении лужёных деталей и в условиях эксплуатации иногда наблюдается рост нитевидных кристаллов, называемых усами. Длина усов иногда достигает 5мм при толщине ≈ 1мкм. Такие усы способны прорасти даже через изоляцию и приводить к коротким замыканиям.

Большое влияние на переход в (α) модификацию влияют примеси, которые из электролита или из подложки (материала детали) попадают в покрытие. Одной из более опасных примесей является примесь цинка.

Чаще всего такие усы появляются на латунных деталях. Примеси цинка попадают в олово из латуни вследствие диффузии. Для предупреждения этого явления на латунь предварительно наносят барьерный слой никеля толщиной 3-5 мкм. Нанесение медного подслоя также будет способствовать торможению диффузии цинка из латуни в оловянное покрытие.

Необходимо отметить, что применение никелевого подслоя тормозит процесс образования усов, но не исключает его. Для снижения вероятности перекристаллизации оловянные покрытия часто легируют висмутом.

Таким образом, сочетание легирования олова висмутом и нанесения барьерного никелевого подслоя позволяет практически полностью исключить вероятность перекристаллизации олова.

В ОСТ 107.9.3001 «Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору» указана только одна марка латуни ЛС-59. Это обусловлено тем, что по сравнению со всеми другими латунями в этом сплаве содержится максимальное количество цинка. По этой причине нанесение никелевого или медного подслоя перед оловянированием латуни ЛС-59 обязательно, а на латуни с меньшим содержанием цинка – желательное.

Для улучшения физико-механических свойств гальванически осаждённого олова его оплавляют. Оплавление позволяет сохранить способность к пайке на ещё более длительный срок.

В ОСТ 107.9.3001 «Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору» даны рекомендации по нанесению медного подслоя на медные паяные детали. Это обусловлено необходимостью придания однородности поверхностному слою детали (прикрытию паяного шва) перед нанесением никелевых или других видов покрытий. Нанесение медного подслоя на паяные детали позволит существенно повысить качество сцепления последующих покрытий.

Осаждение медного подслоя на латунные детали перед никелированием чаще всего проводится с целью обеспечения более высокого блеска никелевого покрытия. В этом случае медное покрытие наносится из блестящего электролита меднения.

Нанесение медного подслоя на латунь Л-63 иногда проводят из-за трудностей травления или активации высокоцинковых латуней. Дело в том, что при травлении высокоцинковых латуней происходит довольно сильное растравливание и обезцинкование поверхностного слоя. Наиболее актуально это при обработке в автоматических линиях,

где из-за малой скорости перемещения деталей невозможно обеспечить одинаковое время травления верхних и нижних деталей на подвеске.

Нанесение никелевого подслоя на поверхность коррозионно-стойких сталей (особенно нержавеющей сталей) обусловлено наличием на их поверхности химически стойкой пассивной плёнки, которая препятствует качественному сцеплению. Само никелевое покрытие наносят из очень кислого хлоридного электролита, который обеспечивает активацию поверхности нержавеющей сталей непосредственно в электролите никелирования. Часто такой процесс называют «ударным никелированием».

К.т.н. Мамаев В.И.

О восстановлении никелевого покрытия на корпусе деталей *On the appearance of nickel coatings*

ВОПРОС: Занимаюсь восстановлением корпусных деталей приборов и изготовлением новых корпусов взамен повреждённых. На оригинальном латунном никелированном корпусе (рис. 1) изделия (1950–60 гг. выпуска) имеется большое количество блестящих вкраплений.

Предполагаю, что это химникель с большим процентом фосфора. Мои попытки повторить фактуру оригинального покрытия не увенчались успехом. У меня получается как матовое, так и блестящее покрытие, но такого "искристого" рисунка нет.

Исходя из вашего опыта, может быть, вы подскажите, что за процесс использовался для получения такой фактуры? Или, возможно, всё дело в том, что корпус не латунный, а из какого-то нестандартного медного сплава?

Также перед покрытием опробовал дробеструйную обработку стеклянными микрошариками, различную мех.подготовку поверхности (сатирирование щетками), но всё равно получается не то, что нужно.

ОТВЕТ: Судя по фото и описанию фактуры никелевого покрытия можно полагать, что на



Рис. 1. Внешний вид оригинального никелевого покрытия

оригинальном изделии нанесено сатирированное никелевое покрытие. Некоторые разновидности такого покрытия называют никель-велюр.

Велюровый эффект достигается за счёт локального кратковременного прерывания осаждения никеля. Для достижения данного эффекта в никелевый электролит вводится в рассеянном состоянии в виде маленьких капелек (эмульгированное состояние) органическая субстанция.

Во время электролиза эти капельки адсорбируются на поверхности и препятствуют осаждению никеля. Периодически за счёт перемешивания частицы отрываются и адсорбируются на других местах. В результате на катоде появляется сеть микроуглублений, которые вызывают полурассеянное, полужеркальное отражение света никелевым покрытием.

В качестве органической субстанции могут применяться различные вещества, например, аддукты оксида этилена/оксида пропилена, с водой или алифатическими спиртами, которые полностью растворяются в холодном электролите никелирования, но нерастворимы при рабочей температуре 50–60°C. Известно, что выше температуры помутнения неионогенные ПАВ выпадают в осадок, при этом их гидратная оболочка исчезает. Эти частицы образующегося осадка избирательно воздействуют на процесс осаждения никеля без существенного включения в покрытие.

Более стабильный эффект сатирирования достигается, если к электролиту, предназначенному для получения блестящих или полублестящих покрытий, добавляют соединения четвертичного аммония, действующее в качестве катионоактивного смачивающего агента, и простой полиэфир, содержащий по меньшей мере одну сильно гидрофобную боковую цепь.

К.т.н. Мамаев В.И.

О корректировке электролита никелирования *On the replenishment of nickel plating bath*

ВОПРОС: Электролит никелирования по результатам анализа состава:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 264 г/л

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ - 50 г/л

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ - 75 г/л

H_3BO_3 - 30 г/л

NaCl - 9 г/л

Электролиз проводится при $\text{pH}=4,5-5,5$, $t=25-30^\circ\text{C}$

В течение года мы делаем корректировку электролита (по результатам анализа раз в 3 недели) по всем компонентам, кроме NiSO_4 , он не расходуется

вообще, зато очень быстро растворяются аноды (примерно в течение месяца-полтора месяцев). Скажите, пожалуйста, почему такое может быть?

ОТВЕТ: Аноды и должны растворяться. Ведь никель с анодов через электролит переходит на детали.

Скорость растворения анодов зависит от анодной плотности тока и интенсивности работы ванны никелирования.

Если в электролите концентрация ионов никеля со временем не меняется, то это значит, что у вас в этом отношении всё хорошо. Количество никеля, растворившегося на анодах должно быть чуть больше, чем количество никеля, осаждённого на деталях и на крючках подвески. Разница определяется уносом никеля с деталями при промывке и некоторыми другими потерями.

Для того чтобы оценить всё ли у вас в порядке с анодами нужно воспользоваться законом Фарадея.

$$M = I \cdot t \cdot q \cdot VT_a,$$

где M – масса никеля, растворившегося на аноде;
 I – сила тока, А;

t – время прохождения тока;

q – электрохимический эквивалент никеля (равен $1VT_a$ – анодный выход по току (при отсутствии пассивации анода $VT=1$)).

У вас очень древний состав электролита.

Оптимальная температура электролита никелирования 55-60 °С.

Оптимальное значение рН =4,6, рН больше 5 нежелательно.

Катодная плотность тока у вас не указана.

К.т.н. Мамаев В.И.

О наводороживании основы при цинковании

On the hydrogenation in the course of zinc plating

ВОПРОС: Тема: о покрытии цинком деталей, которые прошли отжиг.

Нужен совет: мои клиенты берут турецкий металл с пониженным содержанием углерода и повышенным содержанием свинца. При обжимке он лопается. Они решили его отжигать, чтоб сделать пластичней. После отжига присылают его мне на покрытие цинком. Естественно этот наконечник не кроется не с первого, не со второго раза, особенно внутри!

С горем пополам его покрываю, даю толщину 9 мкм – сушу, он начинает "пупыреть" и при обжимке естественно начинает шелушиться. Видимо, наводороживается за столько циклов.

Как решить эту проблему?

ОТВЕТ: Для однозначных рекомендаций по решению проблемы в вашем вопросе недостаточно информации. Вы не указали марку стали, технологию подготовки, тип электролита цинкования (цианистый, кислый, слабокислый или цинкатный), и способ изготовления наконечников.

Судя по повышенному содержанию свинца, сталь по составу близка к автоматной стали. Автоматная сталь кроме повышенного содержания свинца содержит в своём составе повышенное содержание серы, кальция и марганца.

Сера способствует повышению хрупкости и ломкости стали. Сульфидные дисперсные включения нарушают сплошность сплава. Это делается для того, чтобы при автоматической обработке резанием стружка не навивалась на инструмент, а ломалась и рассыпалась. Кальций образует в зоне резания кальцийсодержащий слой толщиной несколько микрон, играющего роль внутренней смазки и препятствующего адгезии. Свинец позволяет повышать скорость резания.

Из вышесказанного следует, сера и кальций существенно ухудшают механические свойства стали и никак не способствуют обработке методом деформации. При обжимке такая сталь трещит сама по себе даже без цинкового покрытия.

Наличие свинца создаёт проблемы при травлении и активации поверхности детали. Стали, содержащие свинец, нельзя травить в серной кислоте. В вашем случае металл подвергается отжигу, по этой причине на поверхности, по-видимому, имеется довольно много окалина, которую приходится длительное время стравливать. В процессе длительного травления в серной кислоте железо растворяется, а на поверхности накапливается всё больше сульфидов марганца и свинца, который покрывается нерастворимым сульфатом свинца. В результате такой обработки из-за накопления на поверхности сульфидов марганца и сульфата свинца поверхность металла вместо активации пассивируется. Цинк, осаждённый на пассивную поверхность, имеет практически нулевое сцепление с поверхностью и поэтому при сушке вспучивается, а при последующем обжиме шелушится.

Для радикального решения проблемы необходимо заменить марку стали, так как такая сталь не годится для обработки методом деформации.

Если заменить марку стали не имеется возможности, то желательно:

- с целью снижения времени травления, предварительно удалять окалину механически;
- если для травления используется серная кислота, то заменить серную кислоту на соляную;
- если используется щелочной цинкатный электролит, то перейти на калий-хлоридный или аммиакатный электролит цинкования.

К.т.н. Мамаев В.И.



**Конференция «Фундаментальные и
прикладные вопросы электрохимического
и химико-каталитического осаждения
металлов и сплавов»,
памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова
Москва, 28-29 ноября 2017 г.**



На конференции обсуждались важнейшие вопросы, связанные с теорией и практикой электрохимического и химико-каталитического выделения металлов и сплавов, нанесения гальванических покрытий, физикохимией поверхности и противокоррозионной защитой материалов, а также приборами и методами исследований в данной области.

Круг проблем, который был затронут в рамках конференции, включает как общие теоретические вопросы электрохимии и защиты металлов от коррозии, так и разработки новых процессов электроосаждения металлов и сплавов, в том числе новые типы электролитов, получение темплатных и комбинированных покрытий, использование ионных жидкостей и т.д., новые методы исследования свойств и структуры покрытий, исследования их коррозионного поведения, а также вопросы новых современных аппаратурных методов исследований во всех этих областях.

Конференция проводилась в рамках следующих четырех секций.

1. Фундаментальные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов
2. Прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов
3. Защита металлов и обработка поверхности
4. Приборы и методы исследований.

В целом на конференции было представлено 106 докладов, в том числе четыре пленарных.

Материалы конференции представлены в сборнике: Тезисы докладов Конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов», памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова. 28-29 ноября, 2017. – М.: ИФХЭ РАН, 2017. – 124 с. ISBN 978-5-6040217-0-5.

Сборник доступен на сайте конференции: <http://polukarov.lspis.ru>.

Конференция проводилась при поддержке РФФИ (проект № 17-03-20560).

Календарь выставок, конференций и семинаров 2018 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. **16-я Международная выставка** технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий - **23-25 октября 2018 г.** Москва, МВЦ «КРОКУС ЭКСПО»

2. **Международная выставка** лабораторного оборудования и химических реактивов "**Аналитика Экспо 2018**" - **24-26 апреля 2018 г.**, Москва, КВЦ "Сокольники.

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



ГРАНИТ-М

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ АВТООПЕРАТОРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ

ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ К НИМ

КОЛОКОЛЬНЫЕ И БАРАБАННЫЕ УСТАНОВКИ

ЗАПОРНАЯ АРМАТУРА И НАСОСЫ ДЛЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД

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



оборудование **SERFILCO**

НАСОСНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

СИСТЕМЫ ФИЛЬТРАЦИИ

НАГРЕВАТЕЛИ



ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ



ЭЖЕКТОРНЫЕ СИСТЕМЫ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ



КАМЕРЫ ФИЛЬТРАЦИИ

ФИЛЬТРУЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ



POPOV Consulting

ИП Попов Андрей Николаевич

Официальный дилер компании

SERFILCO International Ltd., Англия

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

(495) 495-21-57, доб.5102

e-mail: popov@popovconsulting.com

www.serfilcoequipment.popovconsulting.com

www.popovconsulting.com

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 26 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.

МОСКОВСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Главному инженеру предприятия

Приглашаем Вас принять участие в работе курсов повышения квалификации

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ГАЛЬВАНО - ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Курсы проводятся высококвалифицированными специалистами по двум направлениям.

Основное содержание программ:

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

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

Современные технологии и оборудование отечественных и зарубежных производителей.

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

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

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

Мастер-класс: обучение работе на ячейке Хулла.

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

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля.

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

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

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

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

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

Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации

СРОКИ ПРОВЕДЕНИЯ И УСЛОВИЯ УЧАСТИЯ В 2018 ГОДУ

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 51 (КГ - 51)	29 января – 07 февраля	33600 – 00
Группа № 52 (КГ - 52)	02 апреля – 06 апреля	28100 – 00
Группа № 53 (КГ - 53)	14 мая – 23 мая*	33600 – 00
Группа № 54 (КГ - 54)	15 октября – 24 октября**	33600 – 00
Группа № 55 (КГ - 55)	19 ноября – 23 ноября	28100 – 00

*Посещение 19-ой Международной специализированной выставки Оборудование, приборы и инструменты для металлообрабатывающей промышленности «Металлообработка-2018»

**Посещение Международной выставки технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий «ЕхроCoating Moscow 2018»

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 21 (АКГ - 21)	23 апреля – 27 апреля***	27900 – 00
Группа № 22 (АКГ - 22)	29 октября – 02 ноября	27900 – 00

*** Посещение 16-ой международной выставки химического анализа, лабораторных технологий, биотехнологий и диагностики «Аналитика Экспо 2018»

Стоимость обучения НДС не облагается. Оплата перечислением.

Регистрация слушателей в день начала курсов с 10-00 до 13-00 часов в МХО имени Д.И. Менделеева по адресу: 107045, г. Москва, Колокольников пер., д.17. **Проезд:** м. «Сухаревская» и далее пешком по ул. Сретенка в сторону центра до Колокольникова переулка.

Участникам курсов бронируются места:

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

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

**ИНН 7710056339, р/сч. 4070381030000000060 Банк ВТБ (ПАО), г. Москва
Кор/сч. 30101810700000000187, БИК 044525187, КПП 770201001**

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

Прибывшие на курсы должны предоставить копию платежного поручения с отметкой банка об оплате. Об участии в курсах следует заявить по телефону не позднее, чем за 3 дня до начала занятий, указав потребность в гостинице и дату приезда. В заявке просим указать: реквизиты предприятия, кто подписывает договор (ФИО полностью) и на основании какого документа.

Телефон для подачи заявок и справок:

тел/факс: (495) 625-86-00, (495)742-04-22,

(977) 543-49-01 – МХО им. Д.И. Менделеева

e-mail: mosmho@yandex.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@rcu.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» 2017/2; каталог стран СНГ 2017/2; Каталог Украины 2017/2; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2017/2.

Агентство АРЗИ. Индекс 87867.

В редакции также можно приобрести:

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2017 год (4 номера)	900
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
Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В. (Электронная версия)	170
Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.	130
Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Экологически безопасное гальваническое производство. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Промывные операции в гальваническом производстве. Виноградов С.С. Электронная версия.	100
Никелирование. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.	240
Оксидирование алюминия и его сплавов. Скопинцев В.Д.	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

Интернет-сайт журнала: www.galvanotehnika.info

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

Банк плательщика

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

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

Адреса организаций и фирм, поместивших рекламу

ООО "АРБАТ" (стр. 33)

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. 36)

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. 36)

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

ООО "ГРАНИТ-М" (стр. 53)

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. 54)

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

НАВИКОМ (стр. 31)

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. 55)

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. 30)

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

ООО "Гальвэкс" (стр. 28)

Тел. 8(495)1080727, www.galvex.ru; E-mail:
sales@galvex.ru

Компания "СОНИС" (стр. 35)

108841, г. Троицк, ул. Полковника Курочки-
на, д. 19, пом. 12
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 ПК "НПП СЭМ.М" (стр. 27)

1125047, Москва, Миусская пл., д. 9; тел/
факс: 8(495)978-94-42, +7(901)517-94-42: npp-semm@
yandex.ru; www.bestgalvanik.ru

АО "ТАГАТ" ТАМБОВ ГАЛЬВАНОТЕХНИКА им. С.И. Лившица (стр. 29)

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. 32)

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. 34)

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. с3)

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. 26)

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

ТД "Элма" (стр. 21)

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

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

Заказ № 19253. 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

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;
- набор 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;*
 - *подбор оптимального соотношения концентраций добавок в многокомпонентных системах;*
- контроль уровня загрязнения электролита примесями органического происхождения;*
- определение стабильности и эффективности действия органической добавки*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА ПОЗВОЛИТ:

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

Измерение концентрации конкретных органических добавок осуществляется по специальным программам. Программы прилагаются к анализатору и в случае изменения природы электролита или типа органической добавки могут быть откорректированы. В настоящее время разработаны программы анализа добавок в следующих электролитах: в электролите сернокислого меднения; в слабокислом и щелочном нецианистом электролите цинкования. Могут быть разработаны программы анализа органических добавок и для других электролитов.

125047, Москва, Миусская пл., д.9, РХТУ им. Д.И.Менделеева, кафедра ТНВиЭП,
тел.: 8(499)978-59-90, факс: 8(495)609-29-64; E-mail: gtech@muctr.ru; lns42@bk.ru

ExpoCoating Moscow

**16-я Международная выставка
технологий, оборудования
и материалов для обработки
поверхности и нанесения покрытий**

**23–25
октября
2018**

**Москва,
Крокус Экспо**



Организаторы:



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

Подробнее о выставке:

expocoating-moscow.ru

12+