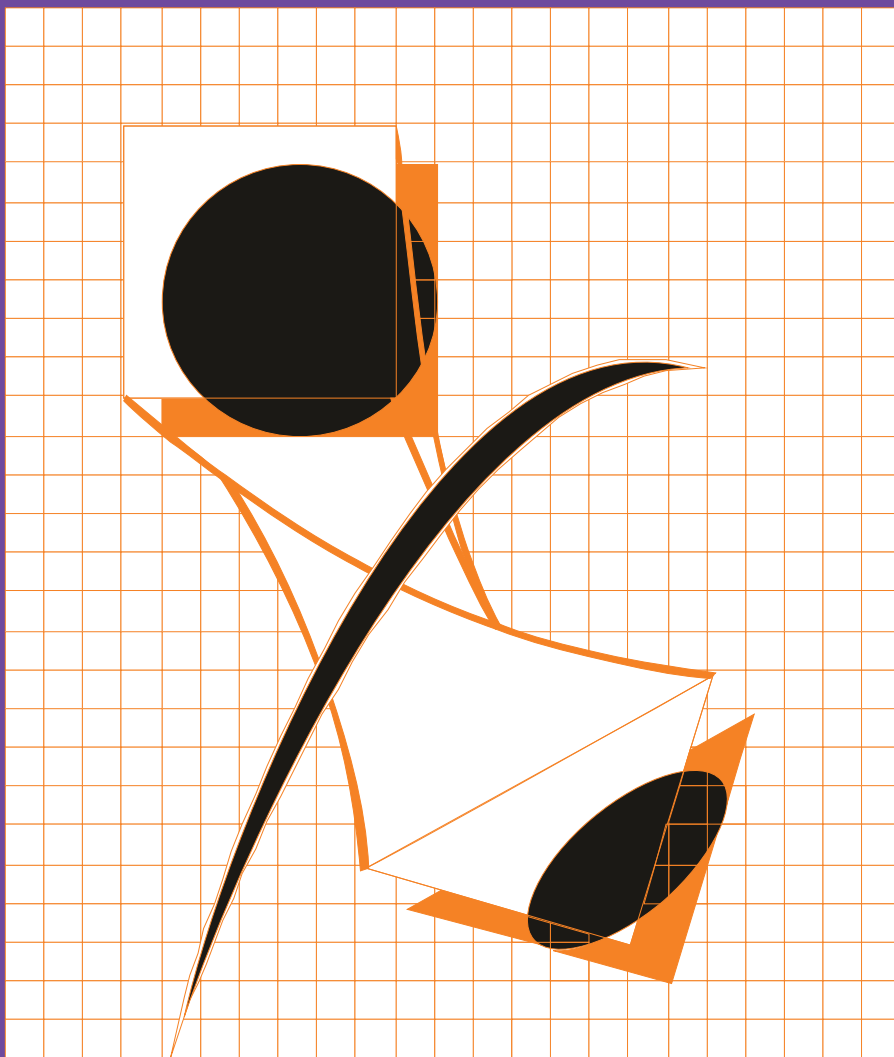


ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

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. Ваграмян Т. А., Москва, Россия;
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;
к.т.н. Мамаев В.И., Киров, 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;
Mamaev V.I., Kirov, Russia;
Parfenuk V.I., Ivanovo, Russia;
Schischkina S.V., Kirov, Russia;
Skopintsev V.D., Moscow, Russia;
Smirnov K.N., Moscow, Russia;
Vagramyan T.A., Moscow, Russia;
Vinogradov S.S., Moscow, Russia;
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.

№ 1

2018 год

том XXVI

Содержание

<i>Электроосаждение металлов и сплавов</i>	Успехи гальванотехники Обзор мировой специальной литературы за 2016-2017 годы Елинек Т.В.	4
	Электроосаждение пластичных толстослойных никелевых покрытий Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Грехов А.Е., Лебедев А.М., Одиноква И.В.	11
<i>Обмен опытом</i>	Эффективная технология совместной утилизации отходов латуни и отработанных травильных растворов Федосова А.А., Ахлюстин А.С.	16
<i>Стандартизация</i>	Новые стандарты обработки поверхности металлов Невмятуллина Х. А., Холодкова А. Г., Мазурова Д.В., Винокуров Е.Г	19
<i>Персоналии</i>	20 февраля 2018 г. исполнилось 80 лет профессору, доктору химических наук Поповой Светлане Степановне Владимир Владимирович Бондарь (к девяностолетию со дня рождения)	24 25
<i>Странички истории</i>	История никелирования (начало 1870-х гг. – 1920-е гг.) Будрейко Е.Н.	36
<i>Конверсионные покрытия</i>	Адгезионные конверсионные титансодержащие покрытия под ЛКП на черных и цветных металлах Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Костюк А.Г., Аснис Н.А.	44
<i>Ответы на вопросы читателей</i>	О применении покрытия «Дакромет» взамен гальванического цинкования Составы растворов для бесцветной пассивации цинковых покрытий Технологические особенности эксплуатации щелочно-тарtratного электролита меди	50 50 51
<i>Информация</i>	Курсы повышения квалификации Выставки, конференции, семинары	56-57 53

Интернет-сайт Российского общества гальванотехников
www.galvanicrus.ru

**ELECTROPLATING & SURFACE
TREATMENT***Published since 1992***№ 1****2018****v. XXVI****Contents**

<i>Electroplating of metals and alloys</i>	Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International Literature 2016-2017 <i>Jelinek T.V.</i>	4
	Electrodeposition of Thick Elastic Nickel Coatings <i>Smirnov K.N., Arkhipov E.A., Grehov A.E., Lebedev A.M., Odinkova I.V.</i>	11
<i>Exchange of experience</i>	Effective Technology of Utilization of Brass Waste Using Spent Etchants <i>Fedosova A.A., Akhlustin A.S.</i>	16
<i>Standart specification</i>	New Standards Specifications for Metal Surface Treatment <i>Nevmyatullina Kh. A., Kholodkova A.A., Mazurova D.V., Vinokurov E.G.</i>	19
<i>Personal</i>	Professor Svetlana S. Popova is 80	24
	Vladimir V. Bondar	25
<i>Plating History</i>	History of Nickel Electroplating (1870-1920) <i>Ekaterina N. Budreyko</i>	36
<i>Conversion coatings</i>	Adhesion Conversion Coatings on Iron and Non-ferrous Metals Containing Ti-tanium Used as Substrate for Painting <i>Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Kostyuk A.G., Asnis N.A.</i>	44
<i>Answers for reader questions</i>	On the use of "Dakromet" coatings as a substitute on Zn coatings for the corrosion protection of fasteners	50
	Compositions of solutions for colorless passivation after zinc-plating in zincate (alkaline) baths	50
	Specific Features of Copper Plating Process from Alkaline Tartrate Bath	51
<i>Information</i>	On the training courses for plating engineers	56-57
	Congresses, Conferences, Meetings	53

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

УДК 621

Успехи гальванотехники*
Обзор мировой специальной литературы
за 2016-2017 годы

Елинек Т.В.

Advances in Metal Finishing - An Assessment
of the International Literature 2016-2017

Jelinek T.V.

Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der
internationalen Fachliteratur 2016-2017

Jelinek T.W.

Гальванотехника занимает одно из главных мест в промышленности, поскольку речь идет прежде всего о таких отраслях, как автомобиле-, машиностроение, энергетика и электроника. Все эти отрасли в последние годы значительно меняются. Ключевыми словами являются изменяющаяся мобильность, перевод энергетика на возобновляемые источники (Energiewende) и то, что не очень конкретно отражено в программе „Индустрия 4,0“. С этими требованиями очень важно координировать исследования и разработки в области техники обработки поверхности.

1. Основные разработки.

Новости и актуальные проблемы

Попытка оценить главные направления разработок в гальванотехнике и обработке повер-

хности в данном литературном обзоре за обозначенный период времени показывает две особенно интересные цифры. Судя по швейцарской оценке [209] в 70 отраслях на 42000 фирмах работает примерно 600000 человек, выпускающие продукцию, чьи свойства в значительной степени определяются обработкой поверхности. В другом обзоре, на 125 фирмах с примерно 250000 работниками высказывается опасение, что запланированными или предусмотренными изменениями в автомобильной индустрии, прекращением или сокращением выпуска моторных блоков, головок блоков цилиндров, маховиков и механических коробок передач, сопоставщики автомобильных компаний должны планировать значительные потери в объемах своих производств [270, 271].

* Перевод обзора из немецкого журнала *Galvanotechnik*, 2018, 109. - №1, С. 22-34.

Эти обе информации с одной стороны подтверждают важное значение гальвано- и техники обработки поверхности, подавая при этом предупредительный сигнал - как важно для будущего отрасли координировать собственные исследования и разработки с существующими требованиями [434]. Их результаты должны поставить отрасль на важное место всей цепочки материального производства от добычи сырья до потребителя в соответствии с программой „Индустрия 4,0“ для клиентов из автомобильного сектора, электроники, областей новых видов энергии и технологий, и для решения проблем предлагать конкретные способы обработки поверхности.

При этом особенно важны два направления: нанесение покрытий с высокой адгезией и заданными свойствами и изменение поверхностных свойств материала [298, 433]. В этой связи особенно значима роль разработок гальванотехники для микроэлектроники [81]. Нужно также не забывать, что в отрасли имеются собственные проблемы, такие как REACH, автоматизация устройств и процессов и развитие координации отдельных этапов производства, требования к более высокой степени чистоты поверхности и т. д. [361].

В обзоре специальных публикаций за обозначенный период времени можно найти ответ, каким образом поставленные вопросы учитывались в разработках. Однако не избежать общего впечатления, что гальванотехникой в этих направлениях очень мало разработано и исследовано. Целесообразными признаются собственные разработки в гальванических производствах [8, 9, 10, 67], на что указывают и ссылки фирменных разработок [47, 137, 184, 230, 306, 359, 366].

В предлагаемом обзоре использовано 423 публикации из 35 специальных журналов. Среди них 27 на немецком языке, 2 - на английском, 2 на польском, 2 на русском и по одному на французском и голландском языках. 13 журналов специализируются на обработке поверхности, остальные помещают в своих журналах статьи из этой области.

1.1. Интегрирование гальванического производства

Сообщается о мероприятиях, с помощью которых гальваническое производство в состоянии внести свой, также технологический, вклад в „Мегатренды“ предусмотренные программами „Индустрия 4,0“ или „Internet of Things“.

Одной из предпосылок к этому является постоянная совместная работа производителей и

пользователей, имеющая в электронике условное обозначение COST (европейская кооперация науки и технологии), для электрохимического производства небольших деталей [7, 54, 60, 111, 190, 193, 416, 417, 418, 419, 420]. Для конкретных разработок в некоторых институтах предоставляются к услугам демонстраторы и консультации [64, 65, 66, 416, 417, 418]. Гальванические производства имеют конкретные задания, прежде всего с распространением оцифровки на новые участки [63, 165]. Это указывает на проблемы человек/робот [69, 105, 224], поддержки норм качества [70] и соблюдения секретности [106, 238, 314]. Насколько это сложно показывает соединение в единую систему двух предприятий одного и того же концерна [112].

Перемещением химических растворов из ванн в устройства со сквозным протеканием растворов занимаются пока для лабораторной аналитики. Собственно реакция протекает в одном, строго определенном месте маленькой трубы, градиенты температур не играют никакой роли, вся система транспортировки растворов может быть размещена в одной закрытой емкости [198]. Сканирование деталей на транспортере для последующего различного лакирования также относится к категории интегрированных способов [199].

Датчики, связанные с компьютером управляют движением небольших деталей, пропуская их через отдельные участки гальванического производства [227, 273].

В связи с интегрированием гальванического производства актуальной является проблема высококвалифицированного обслуживающего персонала [360, 384].

1.1.1. Дополнительные способы производства

Как альтернатива технологиям снятия поверхности выигрывает аддитивное производство (вводящее в заблуждение перевод с английского „to press“ также обозначается как 3D-печать [433]) с разработкой полностью автоматизированных установок ("Mannlose Fertigung") приобретающее на производстве все возрастающее значение [92, 104, 399, 434]. Проекты разработчиков оптимизируют селективной лазерной плавкой (Selective Laser Melting – SLM) прежде всего материал (различные виды порошков, их селективная подача), свойства поверхности (шероховатые поверхности, морфология, функции) и производственную технику для расплава электронным лучом смесей с высокой температурой плавления [311]. Примером достоинства аддитивного производства является

ся производство изготовленной из алюминиевого порошка велосипедной рамы, приобретающей свои свойства локальной закалкой, утонением конструкции, упрочнением и другими подобными мероприятиями [158, 159, 160, 196, 235, 368]. Утлепластик с металлическими волокнами, например используемый для громоотвода, обладает особенно высокой проводимостью [25, 191]. Аддитивно изготавливают микроразмерную металлическую сетку из титана, имплантируемую в ткани и служащую основой клеток [310]. Специальные стопорные элементы (Rastzellen) служат при столкновении для вертикального подъема крышки капота автомобиля [338].

Приведены два примера производственных установок для аддитивного производства 3D-деталей и один электролитический способ производства графенов [222, 268]. Метод гальванопластики применяют для изготовления виниловых пластин, используемых в определенных целях [312]. Зеркало космического телескопа изготавливают методом химической гальванопластики нанесением толстого никелевого слоя на алюминий [27, 313]. На одной и той же установке возможно комбинировать аддитивное и традиционное производство [401]. Новая модель сканера, применяемая для этих целей, описана в [75].

1.1.2. Технологии съема поверхностного слоя

Электрохимические методы обработки поверхности дополняют ЕСМ-способом (Electrochemical Machining), для которого имеется новая прецизионная установка, позволяющая микромиллиметровую точность обработки [216, 301]. Исследования этого процесса показали, что периодическое колебание (вибрация) ЕСМ-электролита является важнейшим критерием получения нужной топографии поверхности [336]. Лазерным лучом с регулируемыми свойствами удаляют слои лака, металла и керамики [221].

1.1.3. Нанотехника

Устойчивые наночастицы меди получают в водном растворе в присутствии стабилизатора [127].

1.2. Эффективное использование энергии

В установках (прежде всего лакировальных) примерно половина расхода энергии приходится на нагрев транспортных элементов (цепей, подвесок и т.д.) [61]. 80% выбросов CO₂ в атмосфере

приходится на автомобильный транспорт и только 20% - на производства [100], полная теплоизоляция в установке очистки экономит до 23% энергии [166]. Значительные результаты приносит замена старых выпрямителей и теплоизоляция в гальванических производствах [167], также замена осветительных приборов на LED [275, 276].

Топливные элементы электромобилей имеют значительные преимущества перед аккумуляторами [107, 308], к этому относится возможность получения водорода при производстве стали [109]. Использование солнечной или энергии ветра экономит в жилом доме треть энергии [168, 169, 189]. Выгоднее сохранять энергию в нескольких небольших накопителях, чем в одном большом [231, 305], при этом важную роль играет способ добычи энергии [232, 233, 234, 307, 309, 367].

1.3. Регламент Европейского союза - REACH

Ограничение применения различных химикатов регламентом Европейского союза сильно повлияло на работу индустрии обработки поверхности и, особенно, гальванотехники. Это проявляется различным образом, многое указывает на негативные последствия, например сохранения в тайне рецептуры [68], отказ от хорошо себя зарекомендовавших материалов и технологий [109] или нетрадиционной обработки [108, 110, 225, 226, 272, 274, 363].

До сегодняшнего дня вызывает большой резонанс запрет на триоксид хрома [14, 128, 136, 139]. При сопоставлении многочисленных „за“ и „против“ можно отметить, что каждый материал может оказывать отравляющее действие, если он в достаточных количествах в нужный момент попадает в конкретное место организма и имеет там необходимые условия для протекания соответствующей реакции. Необходимо, чтобы имелось разумное соотношение между позитивным влиянием использования хрома и мероприятиями для избежания последствий его применения.

Изучают возможности практического применения электролитического осаждения хрома из Cr(III)-электролитов, пассивирование в растворе на основе цирконий-титан, применение Zn-Ni-осадков без пассивирования [237]. Устойчивые к истиранию хромовые покрытия заменяют дисперсионными слоями химического никеля с частицами нитрида бора [220].

1.4. Переработка вторичного сырья

Переработка вторичного сырья означает его возвращение в производство и повторное использование, позволяющее экономить энергозатраты и обладает огромными экономическими и экологическими достоинствами. Поэтому повторное использование различных металлов является предметом исследований, например алюминия [229], чье производство в 2030 году должно состоять из 36% вторичного металла [304]. Непрерывная переработка вторичного сырья в гальваническом производстве ведет экономическому кругообороту, при котором необходимо соблюдать определенные правила [257]. Отходы эластомера из шинного производства находят применение в качестве наполнителя для смесей металл-полимер [326].

Экономические и экологические достоинства переработки вторичного сырья, включая гальванические покрытия, создают многочисленные перспективы гальваническим производствам [327].

2. Применение гальванических, других покрытий и способов

2.1 Автомобилестроение, авиация, ветряные установки, машиностроение

В легких материалах с углеродными волокнами можно интегрировать определенные функции. Они имеют локальные слои олова, которые во избежание образования вискерсов, еще покрывают медью [25]. Необходима установка специальных параметров цинкования для избежания коллизии между плавлением цинка и температурой аустенизации стали при горячей штамповке оцинкованных в расплаве деталей [30]. Для электромобилей предусмотрено гальваническое покрытие подшипников скольжения [99], имеются новые растворы с алюминием [356], ожидаются также новые сорта стали [215, 260]. Часто это облегчается тем, что сталь приобретает оптимальные свойства лазерным легированием ее поверхности [213]. При разработке новых моторов хорошо зарекомендовала себя система симуляции/моделирования [236, 391]. Проблемой уменьшения веса отдельных систем автомобиля занимается специально созданное объединение [302]. Озвучены важнейшие функции самоуправляемых автомобилей [173, 295]. На планерах верхнее лаковое покрытие должно быть особенно гладким, поскольку уже малейшая шероховатость может вести к отклонению воздушного потока [26], это измеряется с помощью флюоресцентного лака

[149]. Для нелегальных дронов имеется особенный передатчик помех [90].

Используемые в легких системах алюминиевые/углепластиковые ламинаты имеют особенно хорошую адгезию, если поверхность алюминия анодирована [157, 195]. Возрастает применение склеивания для соединения различных материалов [219, 265]. Определенные механические свойства получают поверхностным легированием определенных сталей лазером [266]. Представлен робот из легких конструкций с особыми свойствами [266], платы дуропласт/сталь для высоких нагрузок, например волноломов [293] и соединение сплетенными жгутами [91, 303].

Высокая стоимость ремонта ветряков высотой до 9 метров, требует сокращения числа дефектов поверхностной обработки [205, 409], профилактику облегчает применение горяче оцинкованных конструкций с топохромом [133, 134, 147]. Изготовление фасадов из анодированного алюминия с лаковым покрытием не требует их последующей очистки [388].

2.2. Электроника

Если невозможно избежать почернения, то для контактного соединения взамен Zn-Ni используют кадмиевые покрытия [5]. При изготовлении тонких контактных соединений и зажимных контактов необходимо детальное согласование с заказчиком [54, 73, 369]. Для сварки меди изучают возможность использования алюминий-скандий и другие комбинации [174], а также влияние медного слоя при отказе подшипников скольжения [175] и влияние оксидов на проводимость посеребренной меди или алюминия [334].

Смешанные микросхемы имеющие частично соединенные проводами элементы, нельзя перегревать при пайке [127]. При долгом хранении покупных паянных микросхем, их свойства могут изменяться [421]. Промежуточный дисперсионный слой с серебрянными наночастицами применяют для отвода тепла при сварке чувствительных к температуре микросистем [48]. Сообщается о последствиях электромиграции при безсвинцовой пайке [13, 115, 200]. Графитовые промежуточные слои помогают решить проблему миниатюризации переключателей [201].

При проектировании печатных плат необходимо рассматривать их пригодность в случае дальнейшего увеличения функций с учетом 8 параметров [36, 113], особенно обращать внимание на возможность перегрева [71]. В статье [72]

описываются конструкционные изменения, позволяющие сократить высокую стоимость производства мелких деталей. Анализ потребления печатных плат показывает что автомобильная индустрия, как и прежде, является их главным потребителем [76, 114].

При производстве печатных плат показаны их возможные дефекты и способы устранения [74, 78, 346]. Разработан специальный присадочный компонент устраняющий влияние диффузии меди через пористый промежуточный слой при осаждении золота в ENIG-процессе [55].

При оптимизации переносных электронных аппаратов необходимы разработки новых видов датчиков, переключателей и других комплектующих [237, 348, 350, 403]. Описывается оптимизация гальванических способов производства солнечных элементов [337], применение органической, печатной [347, 349] и „гибкой“ электроники [404]. Тепло является особенно важным инструментом при производстве электроники, поскольку используется на различных этапах [402]. Уменьшение теплового сопротивления и повышение плотности являются важными факторами при разработке компьютеров [405].

2.3. Медицина, косметика

Из нанесенного плазмой на зубной протез покрытия диффундируют убивающие бактерии ионы серебра [4]. Высокий уровень гигиены, например кнопок дверных звонков, достигают нанесением гальванического дисперсионного покрытия олово-никель-диоксид титана. В порах этого слоя происходит разрушение биологических продуктов [53]. Стены и имплантанты приобретают необходимую степень чистоты обработкой сжиженным углекислым газом [138]. Сонохимический способ позволяет в значительной степени очищать сосуды от бактерий [178].

Осажденное из газовой фазы толстое алюминиевое и многослойные лаковые покрытия обладают хорошей адгезией и делают тубики для губной помады прочными и красивыми [3, 6]. Свойства покупных паянных печатных плат могут измениться в случае их долгого хранения [421].

3. Предварительная обработка

3.1. Очистка, обезжиривание, травление

Повышенная производительность, автоматизация и дигитализация связаны в основном с высокими индивидуальными требованиями к чистоте поверхности изделия [297], о чем нужно думать

уже на ранней стадии разработки [386]. Пленочные загрязнения удаляются труднее, чем частицы [93, 143]. Для хорошей адгезии датчиков требуется многоступенчатая очистка при автоматически управляемом производстве в автомобильной промышленности [51]. При очистке контроль превышения допустимого количества частиц на поверхности осуществляется фото-растром [1]. Очистка сложных деталей проводится в два этапа: сначала грубая, затем тонкая с перетеканием раствора, вибрацией и вращением деталей [21, 22, 35, 142, 144]. Последняя промывочная пленка очищаемых в водном растворе медицинских имплантантов удаляется имплозией в вакууме [21]. Сложные детали из фосфатированной стали и анодированного алюминия промывают отдельно во избежание смешения промывных растворов [49]. Часто изменение конструкций деталей или избежание загрязнений бывает дешевле, чем требующая больших затрат очистка узких щелей [77, 172, 210, 299].

Для очистки деталей, чувствительных к колебаниям pH, имеется новый, не содержащий поверхностно-активных веществ, нейтральный очиститель [2, 20]. Описаны функции комплексообразователей, поверхностно-активных веществ и добавок в очистителях [120, 296, 387], подчеркнуты различные функции лазерного луча [129] и преимущества очистителей на водной основе [130]. Ультразвуком удаляют покрытия при обновлении инструментов [311]. Сравнение жидкостной и плазменной очистки перед лакированием показывает, что последняя оказывается дешевле [185].

Производительность травления проволоки улучшают водной промывкой при высоком давлении [50]. Изучают влияние параметров глянцевого травления латуни [140], функцию ингибитора травления [143, 352] и промежуточного слоя при литье пластмасс под давлением [141].

3.2. Механические способы предварительной обработки

Устранение заусенцев, скругление граней и поверхностное полирование проводится одновременно полностью автоматизированным погружным шлифованием на вращающейся карусельной установке (Schleppscheifbehandlung) [94]. Хорошую адгезию перед склеиванием обеспечивает струйная обработка наноразмерными частицами [96]. Освобождение волокон и структур стеклопластика для контактного меднения перед гальванизацией оптимально проводить короткой ультразвуковой обработкой [211] и нерационально - формами для литья пластмасс под давлением со струйной обработкой

СО₂ [212, 263]. В растворы для струйной обработки добавляют адсорбенты, если частью загрязнений являются органические вещества [294]. Анализируют различные функции шлифовальных шайб [300], для керамических поверхностей разработана новая шлифовальная паста [351].

3.3. Предварительная обработка искусственных материалов

Детали, состоящие из различных полимеров, лучше всего очищаются СО₂ [28]. Для предварительной обработки ABS-полимеров предлагается не содержащий Cr(VI) способ на основе перманганата калия, [95], для прямой металлизации - с другими добавками [354]. Имеется химический способ предварительной подготовки поверхности перед порошковым напылением с использованием этилена и ангидрида малеиновой кислоты [380, 423, 424].

4. Электролитическое осаждение металлов

В настоящем обзоре отражено особое приращение покрытий, локально имеющих особые свойства. Так на больших стальных деталях, только на места, которые должны иметь определенные свойства, гальванообработкой или напылением наносят проводящий медный слой [146].

Большой интерес представляет разработка композиционных гальванических покрытий с определенными свойствами или профилем свойств. При этом особый интерес вызывает осаждение дисперсионных покрытий с твердыми или жидкими дисперсантами и осаждение металлов из неводных растворов, при изучении которых надеются на получение новых основополагающих знаний.

4.1. Хром, олово

Замета свинцовых анодов в хромовых ваннах платинированным титаном имеет ряд преимуществ, при этом нужно следить за чистотой титана и отсутствием мест пайки в конструкциях сеток [353].

Исследования роста „усов“ (вискеров) в гальванических покрытиях оловом на различных металлических слоях показало, что барьерный эффект является значимым фактором [333].

4.2. Благородные металлы, никель

Осажденное покрытие из вновь разработанного дисперсионного, содержащего частицы ПТФЭ, нецианистого серебрянного электролита имеет на 60% лучшие показатели скольжения [24].

Высокоскоростной электролит для никелирования ленты взамен борной кислоты содержит альтернативный буфер, например уксусную кислоту [56]. Борная кислота служит добавкой в электролите для осаждения на контакты никель-фосфорного-слоя [348]. Очень высокую коррозионную стойкость и твердость демонстрируют дисперсионные никелевые покрытия с наночастицами диоксида циркония [151].

4.3. Цинк

Пробуют улучшить свойства цинковых покрытий, т. к. цинк, как и прежде, является важнейшим металлом в антикоррозионных покрытиях. Изучают возможность добавки графенов в слабокислотный хлоридсодержащий цинковый электролит [132]. С ростом концентрации графенов в смешанном электролите возрастает их содержание и в покрытии, имеющем высокую твердость, прочность и пластичность. Цинк-никелевые слои, содержащие в качестве дисперсантов диоксид кремния или нитрид бора имеют лучшие трибологические показатели при осаждении пульсирующим током [148]. Сравнение Zn-Al- и Zn-Mg-дисперсионных слоев показывает особенно высокую коррозионную стойкость последних [153]. Добавка соли железа к Zn-Ni-электролиту для осаждения черного покрытия эффективна при содержании железа в слое от 8% [188]. Изучение компонентов (включая добавки) щелочного цинк-никелевого электролита показывает, что содержание никеля в осадке в большей степени зависит от его концентрации в электролите [331].

4.4. Осаждение в ионных растворах

При осаждении алюминия в растворе этил-3-метил-имидазолинхлорида и хлорида алюминия при низкой температуре осаждается крупнозернистый алюминий, а напряжение и сила тока не влияют на свойства осадка [335].

5. Химическое осаждение металлов, химический никель

Химическое осаждение дисперсионных слоев химического никеля стало важнейшим способом обработки поверхности в ветряной энергетике; для получения различных свойств поверхности применяют электролиты с алмазами, ПТФЭ и другими дисперсантами [145]. Исследованы и сведены в таблицу данные влияния состава раствора и параметров процесса, например рН и температуры, на нежелательное осаждение металла в растворе химического никелирования [29, 57].

6. Оборудование и оснастка

Если не задан способ измерения необходимой толщины защитных стенок, на примере лазерных устройств для металлообработки показано ее определение согласно приведенным в таблицах данным [34]. Противопожарные устройства лакировальных производств оборудованы устройствами с углекислым газом, исключающие взаимодействие с другими химикатами [118, 398]. Описано технологическое и техническое развитие и совершенствование установок лакирования с точки зрения механизации, производительности и защиты окружающей среды до сегодняшнего „хайтек“-состояния [150, 395] и предлагаемые программные обеспечения для их энергетически эффективного освещения [179]. В [161, 344] сообщается, что изготавливаемые из полиэтилена PE 100-RC емкости, трубы и другие устройства для отделений безопасности должны не иметь трещин и требуют специальной обработки. Используемая для внешней окраски автомобилей рельсовая система транспортировки изделий (Schienen-Skid) с локомотивом (Lok-Betrieb) хорошо себя зарекомендовала и считается особенно надежной [170]. Используемую до настоящего времени ручную установку лакирования внутренних поверхностей заменяет модифицированный робот [171]. Монтаж установок для смешения красок позволяет избежать утилизации остатков лаков [180], избыток распыляемого лака улавливают картонными коробками [343]. Для нанесения на проволоку, ленту и трубы временной защиты от коррозии имеются установки непрерывного действия в улучшенном исполнении с теплоизоляцией и возможностью селективной обработки стали [162]. Хорошо зарекомендовала себя гальваническая обработка небольших плоских деталей с отверстиями с одновременным применением ультразвука. В большом объеме и сильном течении электролита происходит всплытие деталей, предотвращающее их „склеивание“ [163]. Пример [204] показывает, что комбинация ручных и автоматизированных операций часто дешевле полностью автоматизированного процесса. Различные исполнения автоматизированных установок представлены во вновь основанном центре [223, 269].

Сравнивается косвенный разогрев емкостей гальванической установки с прямым, с использованием масляной горелки, что предположительно дешевле [362], однако лучшим решением является инфракрасный нагрев [364]. Печи термической обработки лучше всего симулировать перед их

конструированием и изготовлением [365]. Нестабильные значения отходящего воздуха чаще всего связаны со слабой вытяжной вентиляцией [362]. Статья [396] посвящена специальным проблемам избыточных струй лака и лакирования, особенно тяжелых деталей [410], другая – совместной работе между заказчиками и производителями [397].

Небольшое количество статей сообщает об автоматизации процессов гальванического осаждения металлов за счет конструктивных решений оборудования. В этом случае желаемая „гибкость“ гальванических установок достигается например установкой модулей, улучшая транспортировку и повышая производительность [11, 394]. При твердом хромировании внутренних поверхностей труб электролит, содержащий алмазные частицы, протекает через вращающуюся трубу, при этом с ростом температуры исчезают поры в покрытии. Оптимальные результаты достигают при температуре 52°C, скорости вращения трубы 500 оборотов/минуту и толщине покрытия 10-15 микрон [52]. Имеется специальная ячейка „Selfpaint“ для проведения испытаний по интеграции лакирования в общий производственный процесс в соответствии с программой „Индустрия 4.0“. В ячейке с помощью датчиков производится установка деталей, управление системами распыления, давления и т. д. [345, 422].

7. Обработка поверхности алюминия и магния

Твердость поверхности алюминиевого сплава возможно увеличить до 800 HV диффузией никеля из гальванического слоя после 24 часовой термообработки при 500°C [135]. При электролитическом производстве алюминия с высокими плотностями тока выделяется тепло, поглощаемое введением в электролиты нейтральных добавок [261, 330].

Небольшие детали из алюминия оксидируют и окрашивают в специальных барабанах [156, 194]. В качестве замены никель- и кобальтсодержащих пассивирующих растворов разработан электролит на основе циркония [341]. При пассивировании самолетных шасси шестивалентный хром заменяют перманганатом калия [342] или используют смесь винной и серной кислот [393].

Коррозионную стойкость магния улучшают осаждением системы гальванических Cu-Ni-Cr слоев и последующим нитрированием поверхности PVD-методом [340].

*Продолжение следует.....
To be continued...*

УДК 621.357.7

Электроосаждение пластичных толстослойных никелевых покрытий

Смирнов К.Н.¹, Архипов Е.А.², Грехов А.Е.³,
Лебедев А.М.³, Одинокова И.В.⁴

¹ФГОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», 125047, г. Москва, Миусская пл., д.9.

²ООО Производственная компания «НПП СЭМ.М», 127427, г. Москва, ул. Б. Марфинская, д. 1, корп. 2, офис 8

³ОАО «Завод имени В.А. Дегтярева, 601900, Владимирская обл., г. Ковров, ул. Труда, д. 4

⁴Кафедра Детали машин и теория механизмов, МАДИ, Москва, Ленинградский пр-т, 64

Ключевые слова: электроосаждение, никелевые покрытия, пластичность, относительное удлинение.

В работе рассмотрено влияние компонентов электролитов никелирования и условий электроосаждения на пластичность никелевых покрытий. Предложен электролит и условия нанесения никелевых осадков с высокими значениями относительного удлинения.

Electrodeposition of Thick Elastic Nickel Coatings

Smirnov K.N.¹, Arkhipov E.A.², Grehov A.E.³,
Lebedev A.M.³, Odinkova I.V.⁴

¹ D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

² NPP "SEM.M" Co., Moscow

³ Vladimir Region, Kovrov, Degtyarev Factory

⁴ Dept. "Detail of machine and mechanisms", MADI

Key words: electrodeposition, nickel coatings, ductility, relative elongation

Electrodeposition of thick ductile nickel coatings was studied. Since there are no information in literature in this problem a number of baths widely used have been compared experimentally (Table 1, Fig.2). Watts' type and methyl sulfonate baths were found as most suitable for the solution of the problem at lowered pH 1,25 to 1,75 (Figs. 2-4). Ductility was measured by bending method using coated specimens fixed in rice (Fig.1). Ductility of coatings deposited from the above two baths was higher at lower current density (Fig.5) and higher temperature (Fig.6). Current efficiency was higher at pH above 1,5.

Введение

Среди металлических покрытий никелевые покрытия по объемам производства занимают второе место после цинковых. Популярность никелевых покрытий обусловлена высокими декоративными качествами, коррозионной стойкостью и защитными свойствами, а также механическими характеристиками. Никелевые покрытия находят широкое применение при защитно-декоративной отделке изделий бытового и промышленного назначения, а также в качестве специальных функциональных покрытий, придающих поверхности улучшенные специфические свойства (износостойкость, способность к пайке и др.). Благодаря достаточно высокой твердости никеля и склонности к глубокой пассивации никелевые покрытия применяются также для повышения поверхностной твердости, износостойкости и с целью защиты от коррозии различных металлов и сплавов [1, 2].

Однако в некоторых случаях к свойствам никелевых покрытий предъявляются дополнительные требования, в частности, если изделие после покрытия никелем подвергается существенной деформации, никелевое покрытие должно обладать высокой пластичностью. К таким изделиям относятся заклепки (стальные, алюминиевые), вывода микроэлектронных компонентов, выполненные из бронзового или латунного проката), медная кабельная проволока с жаропрочным (никелевым) покрытием и пр.

При этом в технической литературе информация о пластичности никелевых покрытий довольно противоречива и разрознена для того, чтобы выбрать какой-либо конкретный состав электролита и условия электролиза.

Таким образом, целью данной работы является исследование пластичности никелевых покрытий, осажденных из различных электролитов при разных условиях, выбор наиболее подходящего из них и разработка технических рекомендаций по его применению.

Методики экспериментов

Приготовление электролитов

Метилсульфоновый и сульфаминовый электролиты готовили следующим образом: никелевую соль метилсульфоновой и сульфаминовой кислоты получали растворением основного карбоната никеля в этих кислотах. Необходимое количество карбоната никеля засыпали в емкость с небольшим количеством воды, затем при на-

гревании и активном перемешивании постепенно добавляли соответствующую кислоту до полного растворения карбоната. В полученный раствор метилсульфонокислой или сульфаминовой соли никеля добавляли необходимые количества хлористого никеля и борной кислоты и доводили водой до нужного объема. Затем перемешивали при нагревании до полного растворения всех компонентов. До рабочего pH полученный раствор доводили добавлением карбоната никеля или соответствующей кислоты.

Ацетатный и сернокислый электролиты готовили следующим образом: расчетные количества сульфата и ацетата никеля засыпали в емкость с небольшим количеством воды, затем при нагревании и активном перемешивании доводили до полного растворения. В полученный раствор соответствующей соли никеля добавляли необходимое количество хлористого никеля, борной кислоты и доводили водой до нужного объема. До рабочего pH полученный раствор доводили добавлением серной или уксусной кислоты соответственно.

Для приготовления всех электролитов применяли реактивы квалификации «ч.» и дистиллированную воду.

Изготовление образцов никелевых покрытий для испытаний

Электролиз проводили в стеклянном стакане вместимостью 600 мл с целью получения никелевого покрытия толщиной 50 ± 5 мкм. Постоянная температура электролита поддерживалась с помощью термостата «У-10». В качестве анода

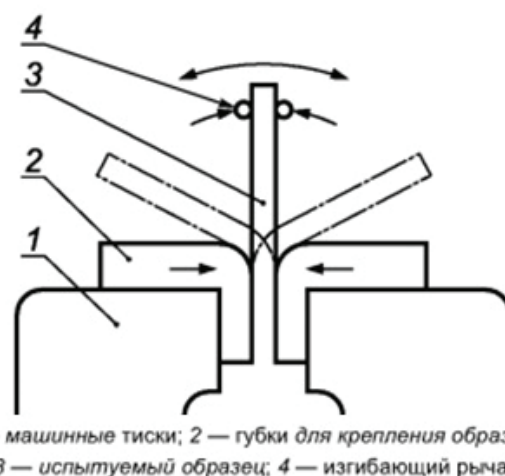


Рис. 1. Принцип испытания на перегиб
Fig.1. Principle of bending test: 1. – machine vice; 2. – grip to fix specimens; 3. - specimen; 4. – bending; 5. – lever arm

Таблица 1. Составы электролитов никелирования.
Table 1. Composition of Ni plating bath

№ электролита Bath №	Название Bath type	Состав, г/л Composition, g/l
1	Ацетатно-хлоридный Acetate-chloride	Ni(CH ₃ COO) ₂ – 153 NiCl ₂ · 6H ₂ O – 45 H ₃ BO ₃ – 35
2	Электролит Уотта Watts' type	NiSO ₄ · 7H ₂ O – 281 NiCl ₂ · 6H ₂ O – 45 H ₃ BO ₃ – 35
3	Сульфаминовый Sulfamate	Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ – 400 NiCl ₂ · 6H ₂ O – 45 H ₃ BO ₃ – 35
4	Метилсульфоновый Methyl Sulfonate	Ni(CH ₃ SO ₃) ₂ – 185 NiCl ₂ · 6H ₂ O – 45 H ₃ BO ₃ – 35

использовали никелевые пластины марки НПА-1, катодом служила нержавеющая сталь марки Х18Н10Т площадью 0,28 дм². Полученные никелевые образцы снимали со стали и промывали водой, высушивали и подвергали испытаниям.

Для подачи тока применяли стабилизированный источник питания НУ1505D.

Методика оценки пластичности

Испытания проводили методом испытания на перегиб в соответствии с ГОСТ Р 9.317-2010. Сущность метода заключается в попеременном воздействии на образец загибаний и отгибаний до разрушения образца. Образец зажимали между губками машинных тисков (рис.1). Резко загибали образец на 90°, затем отгибали его в противоположном направлении на 180°; загибы проводили последовательно до разрушения образца. Мерой пластичности являлось количество загибаний, предшествующих разрушению образца [3].

Методика определения выхода по току

Определение выхода по току никеля проводилось гравиметрическим методом. Эксперименты проводили в стеклянном стакане вместимостью 600 мл. Постоянная температура электролита поддерживалась с помощью термостата "У-10", катодом служил образец 2×2,5 см, вырезанный из медной фольги. Перед каждым опытом катод обезжиривали венской известью, активировали в течении 30-60 с в 10%-ном растворе H₂SO₄, тщательно промывали дистиллированной водой, высушивали до постоянной массы и взвешивали

на аналитических весах "WA-21" с точностью до 0,0001 г. После электролиза катод промывали, высушивали до постоянной массы, взвешивали, и по привесу металла определяли ВТ по формуле:

$$ВТ = m_{пр} / m_t \cdot 100\%,$$

где: $m_{пр}$ - масса полученного осадка;

$$m_t = I \cdot q \cdot \tau,$$

где: I - сила тока, А; q - электрохимический эквивалент Ni; τ - время электролиза, с.

Для подачи тока применяли стабилизированный источник питания НУ1505D.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были взяты известные электролиты никелирования, а также метилсульфоновый электролит никелирования, составы которых представлены в таблице 1.

Предварительные эксперименты по электроосаждению никеля из этих электролитов при значениях pH в пределах 3 - 5 единиц, темпера-

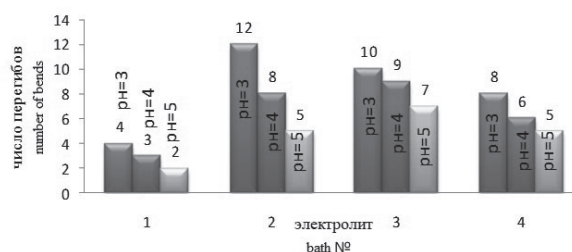


Рис. 2. Пластичность никелевых покрытий в различных электролитах. Температура 50±3°C, катодная плотность тока 2,5 А/дм².

Fig.2. Ductility of nickel coatings deposition from different baths; t 50±3°C; c.d. A/dm²

туре $50 \pm 3^\circ\text{C}$ и катодной плотности тока $2,5 \text{ A/dm}^2$ показали, что покрытия во всех случаях обладают невысокой пластичностью – не более 2 – 12 перегибов (см. методику определения пластичности покрытий), причем наилучшие показатели имеют электролит Уотта (2) и сульфаминовый (3), что частично согласуется с данными Садакова Г.А. [4]. Данные представлены на рисунке 2.

Далее в работе исследовалась область значений рН электролита ниже 3. Было установлено, что оптимальным с точки зрения пластичности покрытий является диапазон 1,25-1,75 (рис. 3), причем в литературных источниках этих данных обнаружено не было.

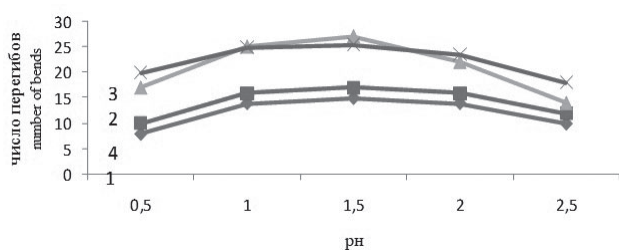


Рис. 3. Пластичность никелевых покрытий в зависимости от рН электролита. Температура $50 \pm 3^\circ\text{C}$, катодная плотность тока $2,5 \text{ A/dm}^2$. Номера кривых соответствуют номерам электролитов

Fig.3. Effect of bath pH on the ductility of Ni coatings. Curve numbers are same as bath numbers in Table. $t 50 \pm 3^\circ\text{C}$; c.d. $2,5 \text{ A/dm}^2$

Из рисунка также видно, что наилучшей пластичностью обладают опять же сернокислый и сульфаминовый электролиты (№ 2 и 3 соответственно).

Кроме рН существенное влияние на пластичность никелевых покрытий оказывают плотность тока и температура. Влияние плотности тока представлено на рисунке 4.

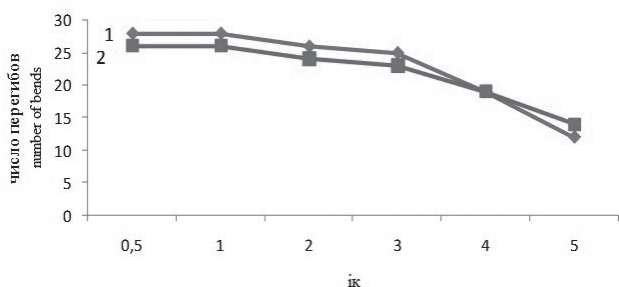


Рис. 4. Влияние плотности тока на пластичность никелевых покрытий: 1. – электролит №2; 2. – электролит №3. Температура $50 \pm 3^\circ\text{C}$, рН=1,5±0,05

Fig.4. Effect of current density on the ductility of Ni coatings. 1. – bath №2; 2. – bath №3. $t 50 \pm 3^\circ\text{C}$, рН=1,5±0,05

Рисунок 4 показывает, что при возрастании катодной плотности тока от $0,5$ до 3 A/dm^2 изменение пластичности незначительно, а выше этого значения она начинает резко снижаться.

Повышение температуры электролита способствует увеличению пластичности никелевого покрытия, наиболее заметно ее влияние до 65°C . После этого значения пластичность практически не меняется, достигнув своего максимума (рис. 5).

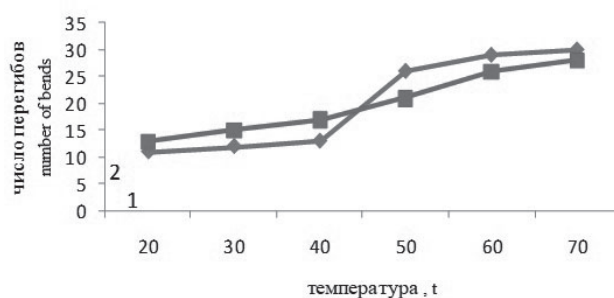


Рис. 5. Влияние температуры на пластичность никелевых покрытий: 1. – электролит №2; 2. – электролит №3. Катодная плотность тока $2,5 \text{ A/dm}^2$, рН=1,5±0,05

Fig.5. Effect of temperature on the ductility of Ni coating: 1. – bath №2; 2. – bath №3. Cathode c.d. $2,5 \text{ A/dm}^2$; рН $1,5 \pm 0,05$

Проведенные исследования показали, что сульфаминовый электролит незначительно уступает электролиту Уотта по показателю пластичности и даже несколько превосходит его за границами оптимальных условий, однако выбор электролита для опытных испытаний был сделан в пользу сернокислого электролита, поскольку сульфаминовый электролит при перегреве склонен к гидролизу с образованием сульфат-аниона и катиона аммония, что крайне негативно влияет на физико-механические свойства покрытия. Кроме того, стоимость сульфаминового электролита выше, чем сернокислого.

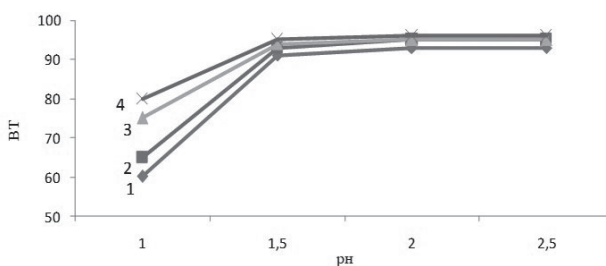


Рис. 6. Влияние рН электролита на катодный выход по току никеля

Fig. 6. Effect of pH on cathode current efficiency

Поскольку рН электролита влияет на катодный выход металла по току в электролите Уотта, была исследована зависимость $ВТ_k$ от рН при различных температурах и катодной плотности тока $2,5 \text{ А/дм}^2$. Рис. 6 показывает, что в диапазоне рН=1,5-2,5 выход по току достаточно высок и мало зависит от рН. При снижении рН до 1 выход по току резко падает.

Таким образом, для осаждения пластичных никелевых покрытий можно рекомендовать электролит Уотта состава (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 281; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 45; H_3BO_3 – 35. Условия осаждения: рН=1,5±0,05; - температура $55 \pm 5^\circ\text{C}$; - катодная плотность тока $2,5 \pm 0,5 \text{ А/дм}^2$.

Выводы

1. Показано, что наиболее пластичные никелевые покрытия осаждаются из сульфаминового и сернокислого электролитов.
2. Оптимальный диапазон рН лежит в пределах 1,25-1,75.
3. Температура оказывает максимальное влияние на пластичность до $60-65^\circ\text{C}$.

Литература References

1. Кудрявцев Н.Т. Электрохимические покрытия металлами // М.: Химия, -1979. - 351с.
Kudryavtsev N.T. Electrochemical metal coatings. М.: Chimia, 1979. -351 p.
2. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование: учебное пособие. Под ред. В. Н. Кудрявцева. – М.: РХТУ им.Д.И.Менделеева, 2014. – 192
Mamaev V.I., Kudryavtsev V.N. Nickel Plating. Textbook, ed.by V.N.Kudryavtsev. М.: Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2014. -192 p.
3. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А, Смирнов К.Н. Методы контроля и испытания электрохимических и конверсионных покрытий.// Учебное пособие. – М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2016. 212 с.
Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A. Controle and testing of Electrochemical and conversion coatings. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 2016. -212 p.

4. Садаков Т.Д. Гальванопластика: справочное пособие. –М.: Машиностроение, 2004, 400 с.
Sadakov T.D. Electroforming: reference book. М.: Mashinostroenie, 2004. -400 p.

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

Архипов Евгений Андреевич – генеральный директор ООО Производственная компания «НПП СЭМ.М», 127427, г. Москва, ул. Б. Марфинская, д. 1, корп. 2, офис 8. Тел. 8-495-978-9442; e-mail: npp-sem@yandex.ru

Грехов Александр Евгеньевич – нач. бюро металлопокрытий ОАО «Завод имени В.А. Дегтярева, 601900, Владимирская обл., г. Ковров, ул. Труда, д. 4. Тел 8-49232-9-15-56

Лебедев Александр Михайлович – заместитель главного металлурга, e-mail: a-m-lebedev@yandex.ru

Одинокова Ирина Вячеславовна – к.т.н., доцент, кафедра Детали машин и теория механизмов, МАДИ, Москва, Ленинградский пр-т, 64; e-mail: odinokova_iv@mail.ru

Information about authors

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

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

Grekhov Alexander E. – engineer, Vladimir Region, Kovrov, Degtyarev Factory, ul Truda, 4; tel.: 8-49232-9-15-56

Lebedev Alexander M. – Deputy Chief Metallurgist, , e-mail: a-m-lebedev@yandex.ru

Odinokova Irina V. – Acc.Prof., Cand.Sci, Dept."Detail of machine and mechanisms", MADI; Leningradskiy Pr., 64; odinokova_iv@mail.ru

УДК 504.75.05

Эффективная технология совместной утилизации отходов латуни и отработанных травильных растворов

Федосова А.А.¹, Ахлюстин А.С.²

¹Южно-уральский государственный университет; г.Челябинск, проспект Ленина, 76

²ООО «Экологический исследовательско-внедренческий центр»; г. Златоуст, ул. Дворцовая, 1а

Ключевые слова: гальванотехника; отходы; латунь; экономия; экология.

Рассмотрена проблема утилизации гальванических отходов промышленных производств. На примере среднестатистического предприятия проведен анализ существующих способов утилизации отработанных травильных растворов и отходов латуни. Выявлена и обоснована необходимость использования принципиально новых производственных технологий, не требующих больших затрат и создания дополнительных производств. На основе проведенного исследования авторами предлагается способ утилизации отходов латуни совместно с отработанными травильными растворами, основанный на фундаментальных химических реакциях, формулируются основные этапы его использования. Особое внимание обращается на достоинства разработанной технологии, приводятся реальные расчеты экологической и экономической эффективности. Авторы показывают, как можно решить поставленную проблему, удовлетворив интересы предприятий. Эффективность данной технологии показана на примере опыта её внедрения на ОАО «Златоустовский часовой завод».

Effective Technology of Utilization of Brass Waste Using Spent Etchants

Fedosova A.A.¹, Akhlustin A.S.²

¹South-Ural State University, Chelyabinsk

²ООО "Ecology R&D Center", Zlatoust

Key words: electroplating; waste; brass; economy; ecology.

The problem of utilization of wastes in plating industry is discussed for a particular case - solid metal waste (brass) and liquid waste - spent etchants. A new method for the treatment of brass waste together with spent etching solutions has been proposed. The only material which is consumed in the process developed is alkali. This process has been implemented successfully on an industrial scale at "OAO Zlatoust Watch Factory".

Введение

Ионы тяжелых металлов, выносимые сточными водами гальванических производств, весьма вредно влияют как на экологию, так и на человека. Применяемый реагентный способ очистки этих гальванических стоков прост и дешев, однако не решает проблему загрязнения природы. Образующиеся осадки скапливаются на городских бытовых свалках, постепенно переходят в грунтовые воды, а тяжелые металлы, находящиеся в сточных водах, аккумулируются в водоемах. Ежегодно в отработанных травильных растворах гальванических производств теряется более 0,46 тысяч тонн меди, 3,3 тысяч тонн цинка, десятки тысяч тонн кислот и щелочей. Отходы, содержащие ртуть, свинец, медь локализуются в водоемах, однако некоторая их часть выносится далеко за пределы территориальных вод. Установлено, что соединения меди и цинка даже при малых концентрациях (0,001 – 0,004 г/л) вызывают токсическое воздействие на водную фауну. [1] Исходя из этого, огромной проблемой промышленных предприятий России является утилизация отработанных гальванических стоков. Параллельно, эти же предприятия имеют большой объем отработанного материала – латунной стружки, стандартная переработка которой предполагает потери, порой достигающие 50%. Если говорить простым языком, то перерабатываемая стружка буквально испаряется. При пересчете в год в нашей стране сжигается около 2 миллионов 200 тысяч стружки. В настоящий момент известны и другие способы переработки отходов латуни: на медный купорос и хлористый цинк [2] и плавление в условиях пиролиза без угара цинка и меди [3]. Ни один метод нельзя считать эффективным и дешевым т.к. каждый из них предполагает использование дорогостоящих хим. материалов, оборудования, рабочей силы, затрат электроэнергии и создание дополнительных производств. Наиболее рациональным путем утилизации отходов латуни является совместная утилизация с отходами гальванического производства.

Дальнейшие рассуждения показывают комплексное авторское исследование предлагаемой технологии совместной утилизации отходов латуни и отработанных травильных растворов. Разработка принципиально новой технологии ориентирована на решение проблемы утилизации

гальванических отходов предприятий Российской Федерации.

Методология

В процессе разработки технологии проводились экспериментальные исследования, основанные на химических реакциях в смесях азотной, серной кислот и солей меди и цинка. В результате 3 фундаментальных опытов были получены ценные вторичные химические материалы – порошковая медь и карбонат (окись) цинка. При условной реакции $\text{CuSO}_4 + \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Zn} = \text{ZnSO}_4 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{Cu} + \text{H}_2$ образуется ценный химический материал – контактная медь, которую можно использовать для получения медного купороса а условиях данного предприятия. Ориентировочное количество полученного из 1 кг латунной стружки составляет около 630 г. Ориентировочная цена – 652 руб. за 1 кг. При схематической реакции $\text{ZnSO}_4 + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaHCO}_3 = \text{ZnCO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{CO}_2$ образуется карбонат цинка, использующийся для производства окиси цинка (для гальваники). Ориентировочное количество полученного цинка из 1 кг латунной ленты составляет около 330 г. В пересчете на карбонат цинка получаем 625 г. Ориентировочная цена – 203 руб. за 1 кг. Опыт №4 позволил исключить использование цинковых анодов для нейтрализации раствора, тем самым усовершенствовать предложенную технологию, упростить методику работы и сделать её более дешевой.

Формулировка предлагаемой технологии

Для утилизации отходов латуни и отработанных травильных растворов по предложенной технологии требуются 5 гальванических ванн любой ёмкости (возможно использование тех, что ранее использовались в реагентном способе очистки гальваностоков), кальцинированная сода, отходы латуни в полипропиленовых мешках (вес рассчитывается, исходя из ёмкости ванн).

Этап №1: в ванну №1 заливается промывная вода после травления латуни и закладывается обезжиренная латунная стружка в полипропиленовом мешке, который периодически встряхивается. Через некоторое время он перемещается в ванну №2, куда сливались следующие промывные воды, а в первую ванну помещается новый мешок со свежей латунной стружкой. Че-

рез некоторое время после окончания реакции он перемещается в следующие ванны и так до полного растворения латунной стружки. При этом оставшаяся нерастворенная медь собирается на дне мешков.

Этап №2: в ванны, где растворы нейтрализовались отходами латуни на предыдущем этапе, добавляется кальцинированная сода или гидроксид натрия при перемешивании до достижения рН 7-7,5. После отстаивания, растворы фильтруются для отделения полученного осадка.

Дополнительный этап: в случае замедленной реакции этапа №1 допускается дополнительный этап: в ванны добавляются любые отходы цинка, к примеру, цинковые аноды, выдерживаются до достижения рН=7, осажденная ими медь собирается на дне ванн. После этого жидкая фракция отделяется декантацией сифоном в отдельную емкость.

Представленная технология с 2016 года внедрена на производственном участке ОАО «Златоустовский часовой завод». Предприятие получает прямую экономию от вторичного использования полученных химических материалов порядка 1 млн рублей в год.

Результаты

Наша страна неоправданно несет огромные затраты на очистку сточных вод гальванических цехов от ИТМ, захоронение гальванохимотходов, и создается такой парадокс – мы оказываем непрерывное воздействие на землю при добыче руды для химических реагентов и в то же время закапываем гальваношламы с гораздо большим содержанием этих же ценных компонентов. Мы показали принципиальную возможность решения этой проблемы практически без применения дополнительных химических материалов, оборудования и создания специальных производств, предотвратив практически незаконное захоронение гальваношламов в количестве примерно 4 тысячи тонн в год. Общий приблизительный доход в целом по России при этом составит 1 миллиард 633 миллиона рублей в год от использования вторичных хим. материалов.

Технология одновременно удовлетворяет экономические интересы предприятий и экологические интересы целой страны. Получен патент РФ на изобретение №2623962.

Выводы

Разработанный способ утилизации отходов латуни и отработанных травильных растворов может быть применен в машиностроении и гальванотехнике. Технология может использоваться на производствах без дополнительных ресурсов, в т.ч. рабочей силы.

Список литературы

References

1. Гарбер М.И. Ресурсосберегающая технология гальванических покрытий. М.: Машиностроение. - 1988. - 58 с.
Garber M.I. Resources-saving technology in electroplating. Mashinostroenie, 1988. 58 p.
2. ООО "Экосенс" [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://pererabotka.ucoz.ru/> (дата обращения: 06.11.15).
Electronic resource <http://pererabotka.ucoz.ru/>
3. Патент № 3571, 30.11.1928. Юшкевич Н.Ф. Описание способа переработки латунного лома и стружки на медный купорос и хлористый цинк / Патент СССР №7008. 1928. Бюл. № 12.
Patent USSR № 3571, 30.11.1928. Method of conversion of brass waste into copper sulfate and zinc chloride.

Сведения об авторах

Федосова Анастасия Александровна - Южно-уральский государственный университет, 8 (919) 324-19-20, Fedosova-nastya@mail.ru

Ахлюстин Алексей Сергеевич - ООО «Экологический исследовательско-внедренческий центр», 8 (909) 069-10-72, zlat-ecolog@mail.ru

Information about authors

Fedosova Anastasia Aleksandrovna - South Ural State University, Chrl'yabinsk; 8 (919) 324-19-20, Fedosova-nastya@mail.ru

Ahlyustin Aleksey Sergeevich - Environmental research and innovation center of Zlatoust, 8 (909) 069-10-72, zlat-ecolog@mail.ru

УДК 621.793

Новые стандарты обработки поверхности металлов

**Невмятуллина Х. А.^{1,2}, Холодкова А. Г.¹, Мазурова Д.В.¹,
Винокуров Е.Г.^{1,2}**

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Россия; 125047, Москва, Миусская площадь, дом 9

²Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва,
Россия

Ключевые слова: стандартизация, защита от коррозии, диффузионная обработка, чугун, сталь, сплавы цветных металлов.

В статье рассматриваются новые стандарты в области защиты от коррозии: ГОСТ Р 57410-2017, ГОСТ Р 57411-2017, ГОСТ Р 57419-2017. Стандарты описывают основные требования к технологическому процессу диффузионной обработки цинком изделий из чугуна, сталей и сплавов цветных металлов.

New Standards Specifications for Metal Surface Treatment

**Nevmyatullina Kh. A.^{1,2}, Kholodkova A.A.¹, Mazurova D.V.¹,
Vinokurov E.G.^{1,2}**

¹Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, 125047,
Miuskaya Sq., 9

²Russian Institute for Scientific and Technical Information (VINITI RAS).

Key words: standardization, corrosion protection, diffusion treatment, cast iron, steel, base alloys.

In this article, the new standards in the field of corrosion protection are considered. The standards describe the basic requirements for the technological process of zinc diffusion treatment of products made of cast iron, steels and base metal alloys.

Одной из основных задач стандартизации является установление требований к техническому уровню и качеству продукции с учетом новейших достижений науки, а также норм в области проектирования и производства продукции, позволяющих ускорить внедрение прогрессивных технологий [1]. Введение Федерального закона от 29.06.2015 N 162-ФЗ «О стандартизации в Российской Федерации» позволяет в полной мере задействовать потенциал стандартизации в интересах российской экономики, сократить затраты и повысить производительность труда за счет применения апробированных наилучших решений, содержащихся в стандартах [2]. В рамках комплексной стандартизации в РФ разработаны системы стандартов, каждая из которых охватывает определенную сферу деятельности. К таким системам относятся Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС) [3]. Стандартизация в этой области способствует экономичному расходованию ресурсов, благодаря снижению потерь от коррозии, повышению сохраняемости и долговечности изделий и конструкций. На сегодняшний день действуют более ста двадцати стандартов в области защиты от коррозии. Необходимость обновления технологической базы и создания новой конкурентоспособной продукции, обусловило разработку и принятие новых нормативных документов в этой сфере.

Цель статьи - ознакомить читателя с тремя новыми национальными стандартами в области защиты от коррозии: ГОСТ Р 57410-2017, ГОСТ Р 57411-2017, ГОСТ Р 57419-2017 [4,5,6]. Все три документа описывают диффузионную обработку, а также рассматривают различные виды материала изделий (подложки). Стандарты введены в действие с 01 января 2018 года.

ГОСТ Р 57410-2017 «ЕСЗКС. Защита от коррозии изделий из сплавов цветных металлов методом диффузионной обработки цинком. Общие требования к технологическому процессу» вводит общие требования к технологическому процессу диффузионной обработки цинком для защиты изделий от коррозии, в том числе в условиях контакта разнородных металлов, а также углепластиков и других коррозионно-активных материалов» [4].

ГОСТ Р 57411-2017 «Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Защита от коррозии изделий из чугуна и стали методом диффузионной обработки цинком. Общие требования к технологическому процессу.». Настоящий

стандарт регулирует технологию обработки изделий из чугунов, а также изделий из сталей (независимо от степени легирования) с временным сопротивлением разрыву не более 700 Н/мм² [5].

ГОСТ Р 57419-2017 «ЕСЗКС. Защита от коррозии металлоизделий из сталей повышенной и высокой прочности методом диффузионной обработки цинком. Общие требования к технологическому процессу» описывает технологию обработки металлоизделий из высокопрочных сталей с временным сопротивлением разрыву не менее 700 Н/мм² [6].

Диффузионная обработка цинком - химико-термический процесс, при котором происходит диффузионное модифицирование обрабатываемого изделия за счет встречной диффузии атомов цинка и основного материала изделия (стали, чугуна, сплавов цветных металлов) в интервале температур 280°C - 360°C. Такая обработка также может быть использована для деталей сложной конфигурации с отверстиями, деталей в сборе, сварных и резьбовых соединений.

В стандартах указываются требования к обрабатываемым изделиям и к технологическим материалам. Следует отметить, что в стандартах отдельный раздел посвящен требованиям безопасности и защиты окружающей среды.

Для соблюдения установленных показателей качества диффузионного слоя описывается последовательность технологических операций ГОСТ Р 57410-2017, ГОСТ Р 57411-2017, ГОСТ Р 57419-2017:

- а) подготовка поверхности металлоизделий к обработке;
 - б) загрузка изделий и цинк-насыщающей смеси в контейнер;
 - в) диффузионная обработка (формирование диффузионного слоя);
 - г) выгрузка и очистка металлоизделий от остатков цинк-насыщающей смеси;
 - д) формирование базового покрытия (пассивационная обработка);
 - е) финишная обработка базового покрытия:
 - 1) дополнительная пассивация - в зависимости от требований к конечному изделию, или
 - 2) дополнительные покрытия - для соблюдения специальных норм и требований.
- Для изделий из чугуна и сталей (ГОСТ Р 57411-2017, ГОСТ Р 57419-2017) добавляются еще три операции:
- ж) сушка обработанных металлоизделий;

Таблица 1. Класс и толщина базового покрытия
Table 1. Class and thickness of the basic coating

Толщина базового покрытия, мкм Thickness of basic coating, μm			
Класс базового покрытия Class of basic coating	ГОСТ Р GOST R		
	57411-2017	57419-2017	57410-2017
1А		До/ up to 5	
1	До/ up to 20	6-9	До/up to 5
2	21-30	10-15	св./over 5
3	31-40	16-20	
4	41-50	21-30	
5	св./over 51	Более/over 31	

- и) контроль качества обработки;
- к) маркировка и упаковка.

В рассматриваемых ГОСТах представлены требования к базовым показателям: толщина покрытия, однородность, гладкость, цвет, сплошность и класс покрытия, который определяет его вид обработки. Контроль указанных показателей проводится согласно соответствующему стандарту (раздел 11) и по методикам, приведенным в нормативных документах - ГОСТ 9.302-88, ГОСТ 9.311-87, ГОСТ 9450-76 и др. [7-9].

В зависимости от толщины базовому покрытию присуждается определенный класс. Ниже представлена таблица 1 для определения класса покрытия для различных стандартов, то есть для соответствующей подложки, в зависимости от толщины полученного слоя.

В зависимости от дальнейшего преобразования покрытия финишной обработке также присуждается определенный класс (таблица 2). Класс покрытия и класс финишной обработки – предмет соглашения между заказчиком и изготовителем. В целом, толщина покрытия и дополнительные покрытия могут быть заменены по согласованию с заказчиком.

В последней главе документов приведены обозначения диффузионных покрытий деталей на этапе проектирования изделий и разработки конструкторско-технологической документации. Следует применять следующие обозначения:

- для изделий из цветных металлов и их сплавов «ДМ-XX-X» (ГОСТ Р 57410-2017),
- для изделий из чугуна и стали ДСЧ-XX-X» (ГОСТ Р 57411-2017),
- для изделий из стали повышенной и высокой прочности «ДО-XX-X» (ГОСТ Р 57419-2017),

где ДМ – диффузионное модифицирование, ДСЧ – диффузионная обработка сталей и чугунов, ДО – диффузионная обработка, XX – класс покрытия, X – класс финишной обработки.

Настоящие стандарты предназначены как для организаций и предприятий различных отраслей промышленности, изготавливающих и применяющих изделия, испытывающие воздействие факторов контактной, биохимической и других видов коррозии. Кроме того, приведенные нормативные документы адресованы проектным организациям, предусматривающим защиту деталей, конструкций зданий и сооружений от коррозии на этапе разработки.

Применение новых стандартов обеспечит преемственность разработок, использование накопленного в данной области научно-технического потенциала, позволит сократить сроки создания и освоения новой продукции при экономном использовании труда, энергии и материалов.

Исследование проведено при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках выполнения базовой части государственно-го задания 10.4556.2017/6.7.

Литература References

1. О Концепции развития национальной системы стандартизации Российской Федерации на период до 2020 года. Распоряжение Правительства РФ от 24 сентября 2012 года N 1762-р. On the Concept of the Development of the National System of Standardization of the

Таблица 2. Виды и классы финишной обработки покрытия
Table 2. Types and classes of coatings finishing

Вид финишной обработки Finishing type	Класс финишной обработки Finishing class	Характеристика покрытия Characteristic of coating		Порядок применения Using	Примечание Note
		Цвет Color	Коррозионная стойкость Corrosion resistance		
Базовый состав Basic composition	О	Бесцветный Colorless	Ограниченно применим (ГОСТ Р 57411, ГОСТ Р 57410) ≥ 400 ч (ГОСТ Р 57419) Limited (GOST R 57411, GOST R 57410) ≥ 400 h (GOST R 57419)	По диффузионному слою On the diffusion layer	Для формирования базового покрытия For the formation of basic coating
Дополнительное покрытие Additional coating	А	Бесцветный Colorless	≥ 700 ч ≥ 700 h	По базовому покрытию On the basic coating	Дополнительное покрытие Additional coating
Лакокрасочное покрытие Paint coating	В	Цветной (серебристый, черный и др.) Color	До 1500 ч Below 1500 h	По базовому покрытию On the basic coating	Придает изделию необходимый цвет Gives the product a color
Дополнительное покрытие Additional coating	С	Бесцветный Colorless	≥ 700 ч ≥ 700 h	По лакокрасочному покрытию On paint coating	Повышает устойчивость изделия в агрессивных средах Increases stability in corrosive environments
Дополнительное покрытие Additional coating	Д	Бесцветный Colorless	≥ 700 ч ≥ 700 h	По лакокрасочному покрытию и/или дополнительному покрытию On paint or/and additional coating	Изменяет коэффициент трения изделий (ГОСТ Р 57411, ГОСТ Р 57410). Повышает устойчивость изделия к истиранию (ГОСТ Р 57419) Effect friction coefficient (GOST R 57411, GOST R 57410). Increases wear resistance (GOST R 57419)
Дополнительное покрытие Additional coating	Е	Бесцветный Colorless	≥ 700 ч ≥ 700 h	По лакокрасочному покрытию и/или дополнительному покрытию On paint or/and additional coating	Повышает огнестойкость изделия Increases fire resistance

Russian Federation for the Period to 2020. Order of the Government of the Russian Federation of September 24, 2012 No. 1762-r.

2. Полякова Л.В., Архипова Т.А., Невмятулина Х.А. Новый закон о стандартизации // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Том XXIV. № 1. С. 48-52.

Polyakova LV, Arkhipova TA, Nevmyatullina Kh.A. New law on standardization // Electroplating and Surface Treatment. 2016. V. XXIV. № 1. P. 48-52

3. ГОСТ 9.101-2002 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Основные положения.

GOST 9.101-2002 United system for the protection against corrosion and ageing. Main principles.

4. ГОСТ Р 57410-2017 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Защита от коррозии изделий из сплавов цветных металлов методом диффузионной обработки цинком. Общие требования к технологическому процессу.

GOST R 57410-2017 United system for the protection against corrosion and ageing. Main principles. Protection of pig iron and steel by diffusion treatment with zinc. General requirements to the process.

5. ГОСТ Р 57411-2017 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Защита от коррозии изделий из чугуна и стали методом диффузионной обработки цинком. Общие требования к технологическому процессу.

GOST R 57411-2017. United system for the protection against corrosion and ageing. Corrosion protection of parts made of cast iron or steels by method of diffusion processing with zinc. General requirements for flow process.

6. ГОСТ Р 57419-2017 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Защита от коррозии металлоизделий из сталей повышенной и высокой прочности методом диффузионной обработки цинком. Общие требования к технологическому процессу.

GOST R 57419-2017. United system for the protection against corrosion and ageing. Protection of high-strength steels diffusion treatment with zinc. General requirements for flow process.

7. ГОСТ 9.302-88 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. GOST 9.302-88 United system for the protection against corrosion and ageing.

Metal and non-metal inorganic coatings. Methods of control.

8. ГОСТ 9.311-87 Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Метод оценки коррозионных поражений.

GOST 9.311-87 United system for the protection against corrosion and ageing.

Metal and non-metal inorganic coatings. Method of corrosion damage evaluation.

9. ГОСТ 9450-76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.

GOST 9450-76 Measurements microhardness by diamond instruments indentation.

Сведения об авторах

Невмятулина Хадия Абдрахмановна – доцент, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9;

Холодкова Анна Григорьевна – магистрант 2-го курса, кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии.

Мазурова Диана Викторовна – доцент.

Винокуров Евгений Геннадьевич – профессор, кафедра аналитической химии; РХТУ им. Д.И. Менделеева; Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва, Россия

Information about authors

Nevmyatullina Khadiya - associate professor, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miusskaya sq. 9; e-mail:knevvm@mail.ru

Kholodkova Anna - graduate student, Dept. Innovative materials and corrosion protection.

Mazurova Diana - associate professor.

Vinokurov Eugene - professor, Dept. of Analytical chemistry. D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; Russian Institute for Scientific and Technical Information (VINITI RAS).

20 февраля 2018 г. исполнилось 80 лет профессору, доктору химических наук Поповой Светлане Степановне



Попова Светлана Степановна – Заслуженный работник Высшей школы РФ, работает в Энгельском технологическом институте (филиале) Саратовского государственного технического университета с 1969 года. С начала своей педагогической и научной деятельности принимала самое активное участие в становлении специальности «Технология электрохимических производств» на технологическом факультете. Является основоположником кафедры «Технология электрохимических производств» (ТЭП) и в течение 15 лет ее первым заведующим.

Созданный Светланой Степановной коллектив научно - педагогических работников, целенаправленно занимается поиском и разработкой

новых нетрадиционных технологий модифицирования состава и свойств поверхностных слоев металлов и углеродистых материалов на основе метода катодного внедрения, что позволило создать пленочные материалы с уникальными свойствами и внести существенный вклад в развитие теории и технологии химических источников тока и функциональной гальванотехники. Попова С.С. – автор более 600 научных трудов, в том числе 40 авторских свидетельств на изобретение, 8 патентов, 2 монографий, 6 учебных пособий монографического характера.

Под руководством и научном консультировании профессора С.С. Поповой защищено 50 кандидатских диссертаций, подготовлено 6 докторов наук. В настоящее время успешно работают и представили к защите диссертации 2 докторанта.

На базе ЭТИ под руководством Светланы Степановны Поповой систематически проводятся Всероссийские и Международные научно-технические конференции по проблемам электрохимии и электрохимической технологии. Светлана Степановна является бесменным ответственным научным редактором сборников научных трудов, в том числе «Современные электрохимические технологии» (1996, 2002), «Электрохимия мембран и процессы в тонких ионопроводящих пленках на электродах» (1999), «Перспективные полимерные и композиционные материалы. Альтернативные технологии» (1998, 2001), «Актуальные проблемы электрохимической технологии» (2000, 2005, 2008, 2011), «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» (2014, 2017).

Светлана Степановна отличный педагог и воспитатель, требовательна к себе и подчиненным. Пользуется безграничным авторитетом и уважением среди коллег и студентов.

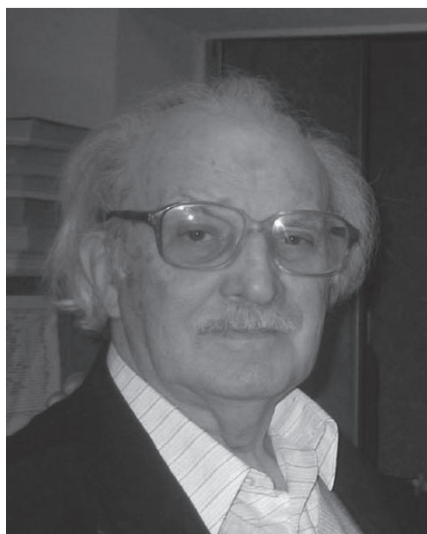
Ученики и коллеги

Professor Svetlana S. Popova is 80

Prof. Popova S.S. is working in Engels Institute of Technology since 1969. She has organized there a Dept. of Electrochemical Engineering and has been its head from its first day. Prof. Popova S.S. is an author of 600 publications, including 48 patents, 6

textbooks and 2 monographies. 50 her pupils have presented thesis for Ph.D. degrees. Her contribution to editorial work is also remarkable – 10 transactions devoted to advances in electrochemical engineering.

Владимир Владимирович Бондарь (к девяностолетию со дня рождения)



19 марта 2018 г. исполнилось 90 лет со дня рождения доктора химических наук, акад. е м и к а Международной академии информатизации, профессора, главного научного сотрудника отдела химии и главного редактора Реферативного

журнала "Химия" ВИНТИ РАН Владимира Владимировича Бондаря.

После окончания в 1951 г. химического факультета Одесского Госуниверситета В.В. Бондарь работал в г. Владивостоке в лаборатории коррозии Дальзавода.

В 1955 г. В.В. Бондарь поступил в аспирантуру ИФХ АН СССР в лабораторию строения поверхностных слоев. В 1959 г. защитил кандидатскую диссертацию "Влияние условий электролиза на фазовое строение электроосажденных сплавов". Наиболее интересными результатами явились получение аморфных сплавов в системе Cu-Bi, которые проявляли сверхпроводящие свойства в отличие от кристаллических сплавов в равновесном состоянии, а также получение пересыщенных твердых растворов Pb в Cu при потенциалах положительное равновесного потенциала свинца. По существу, были получены данные, которые в дальнейшем в литературе рассматривались как явление «underpotential».

С 1960 г. В.В. Бондарь работает во Всесоюзном институте научной и технической информации АН СССР и ГКНТ ст.н. сотрудником, с 1965 г. зав. отделом химии, в период 1982–92 г. зам. директора института по науке. Все это время он продолжал

исследовательскую деятельность в ИФХ АН СССР. Были определены условия формирования аморфных сплавов при электролизе и получено значительное их число в бинарных системах. Впервые были получены аморфные ферромагнетики (Fe-P, Co-P, Co-W и др.) и установлено, что в этом состоянии они относятся к магнитномягким материалам. По результатам исследований и анализу литературы В. В. Бондарь сформулировал принцип, согласно которому любое вещество может существовать в твердом некристаллическом состоянии в той или иной его форме. Свыше 10 специалистов защитили кандидатские диссертации под его руководством.

В 1978 г. Бондарем была защищена докторская диссертация "Исследование электрохимического синтеза аморфных сплавов и некоторых их свойств".

В дальнейшем В.В. Бондарем были получены интересные результаты – одновременное формирование двух аморфных фаз при электроосаждении сплава Cu-Cd (и понят аналогичный характер строения у ранее полученных сплавов Cu-Bi), а также условия формирования коррозионноустойчивых аморфных сплавов Cr-P и высоко коррозионно-стойкого кристаллического интерметаллида Co_2P .

Большую работу В.В. Бондарь ведет в области научной информации. Им была предложена и реализована база данных "Обзоры" по всему профилю научно-технической литературы. При его активном участии была создана автоматизированная система НТИ ВИНТИ. Реферативный журнал и База данных "Коррозия и защита от коррозии" являются наиболее репрезентативными по данной тематике.

На протяжении многих лет В.В. Бондарь был членом Научного совета РАН по электрохимии и коррозии, специализированных советов по защите диссертаций, членом редколлегий журналов: "Электрохимия" и "Гальванотехника и обработка поверхности".

Поздравляем Владимира Владимировича с юбилеем и желаем ему крепкого здоровья и многих лет творческой деятельности.

*Редколлегия журнала
Гальванотехника и обработка поверхности*

Vladimir V. Bondar

Dr. Vladimir V. Bondar, Chief Editor of Russian Chemical Abstracts, celebrates his 90th birthday. Apart from his long-term active work at the Institute of Scientific and Technical Information ("VINITI") and as a member of the Council "Corrosion and Protection" as well as a member of the Editorial Board of two journals ("Electrochemistry" and "Electroplating and Surface Treatment") he has

carried out experimental research in the field of electrodeposition of numerous alloys (e.g. Cu-Bi amorphous alloys, oversaturated Pb-Cu allous, etc.) A number of ferromagnetic alloys were obtained first by him (Fe-P, Co-P, Co-W).

We wish Dr. V.V. Bondar good health and further success in his work.

Editorial Board of Journal

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>

**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 овалынные подвесочные, конвейерного типа
- Комплексы для очистки сточных вод гальванического производства
- Системы управления автооператорами в механизированном и автоматическом режиме
- Установка хромирования длинномерных штоков
- Средства малой механизации
- Ванны для подготовки поверхности и нанесения покрытий
- Лабораторные установки
- Автооператоры подвесные, порталынные 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 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./факс: (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



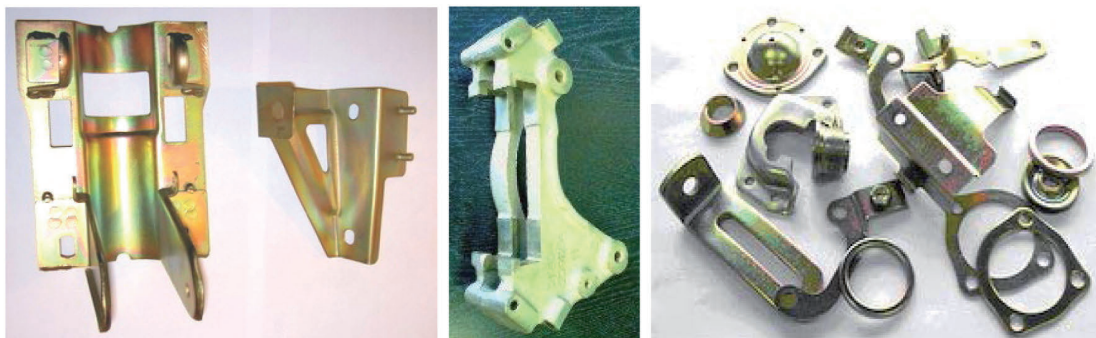
606008, г. Дзержинск, Нижегородская обл., а/я175; тел/факс: (8313) 25-23-46, +7-951-902-91-65
E-mail: igor@chimsn.ru http: www.chimsn.ru

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»

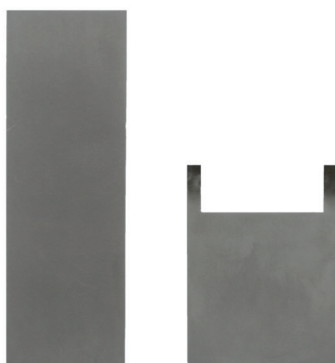
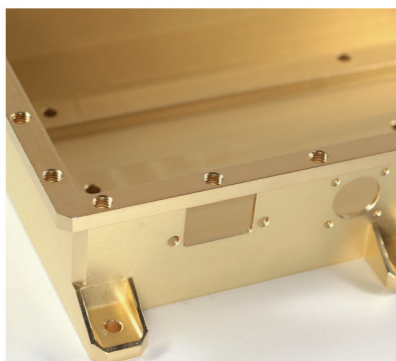


Научно-производственное предприятие «ЭКОМЕТ»

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

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

УДК 621.357:669.248(09)

История никелирования (начало 1870-х гг. — 1920-е гг.)

Будрейко Е.Н.

Институт истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова РАН,
125315, Москва, ул. Балтийская, д.14

Ключевые слова: гальванотехника, гальваностегия, электротехника, электрохимическое осаждение металлов, никелирование.

Проанализирована история разработки промышленного процесса никелирования с точки зрения потребовавших решения принципиально новых исследовательских и технологических задач и социально-экономических факторов, обусловивших начало широкого применения покрытий никелем.

History of Nickel Electroplating (1870-1920)

Ekaterina N. Budreyko

Institute for the History of Science and Technology of RAS; 125315, Moscow, Baltiyskaya, 14

Keywords: electroplating, electrical engineering, electrochemical deposition of metals, nickel plating.

First nickel plating bath based on the double salt - nickel-ammonium sulfate was developed and used in industry in 1860ies by I. Adams (USA). One of problems to be solved at that time – a negative effect of impurities in plating solutions, which were represented by metal ions capable to be deposited prior to Ni because of their more positive reduction potential. Since 1880 another problem of anodes passivity was solved by using higher anode-to-cathode surface-ratio or a combination with chloride ions to the plating solution. Next important step in the development of nickel plating was done in 1915-1916, when Prof. Watts proposed a new composition of nickel plating bath based on nickel sulfate.

Становление гальванотехники как крупномасштабного производства в период 1870–1920-х гг. непосредственно связано с разработкой и внедрением промышленного процесса никелирования.

Исследования, посвященные возможности применения процесса электрохимического никелирования для практических целей, впервые появились на рубеже 1860–1870-х гг., а уже с начала 1880-х гг. никелевые покрытия получили наибольшее распространение среди гальванических покрытий [1].

По-видимому, впервые о попытке разработки процесса никелирования было упомянуто в 1841 г. в Донесении Ж. Дюма при описании работ одного из трех исследователей, отмеченных Французской Академией наук как изобретателей гальванотехники, – А. де Рюольса [2]. В Донесении не содержалось конкретных сведений об условиях проведения процесса и качестве полученных покрытий, и лишь из более поздних источников стало известно [3], что получить хорошо сцепленный с основой плотный слой никеля Рюольсу не удалось. В 1843 г. эту задачу решил профессор Беттгер из Франкфурта на Майне [1], использовавший раствор никель-аммонийсульфата кристаллогидрата ($\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В течение 1840-х гг. его опыты повторили некоторые другие экспериментаторы, которые дали высокую оценку достоинствам никелевых покрытий: цвету, прочности, способности выдерживать полировку. Но в целом никелирование не вызвало заметного интереса, поскольку в нем не видели практического значения.

В течение первой половины XIX в. никель был редким и дорогим металлом, использование которого ограничивалось, в основном, ювелирным делом. Экономическая ситуация изменилась только во второй половине столетия, когда крупные залежи никелевых руд были обнаружены в Новой Каледонии и Канаде. Это стало важным стимулом развития никелевой промышленности, и мировое производство его поднялось с 600 т в 1875 г. до 47 тыс. т в 1917 г. [1, 4]. С 1870-х гг. никель стал довольно доступен, и ученые начали специально изыскивать области его практического использования. Одной из них явилась металлургия, где его применили в качестве добавки к некоторым видам сталей, другой – гальванотехника [5].

Не в меньшей степени подъем исследований по никелированию был обусловлен началом использования в гальванотехнике динамомашин. Если для золочения, серебрения и меднения применение более мощных и надежных, чем химические элементы, источников тока было связано, в основном, с экономическими выгодами и повышением технологичности процессов, то особенности никелирования – более высокая плотность тока,

при которой происходит выделение металла; повышенная чувствительность к поддержанию определенного режима электролиза – ставили его изучение и внедрение в непосредственную зависимость от развития электротехники.

Последний фактор имел решающее значение и для становления гидроэлектрометаллургии, которое также способствовало внедрению в промышленность процесса никелирования: именно распространение электрохимического способа выделения металлов из руд позволило наладить получение никеля высокой чистоты, пригодного для использования в виде анодов. Важную роль сыграл и субъективный фактор: исследования по электроосаждению никеля для нужд гальванотехники и гидроэлектрометаллургии в последней трети XIX в. проводились во многом параллельно, а иногда – одними и теми же людьми. Примером могут служить работы В. Пфанхаузера-ст. Это способствовало быстрому развитию как той, так и другой области.

Первым промышленным электролитом никелирования был раствор двойной соли никеля – никель-аммонийсульфата кристаллогидрата. Он был предложен А. Беккерелем [1], но разработан и внедрен в промышленность, главным образом, трудами И. Адамса (США) [6, 7], В. Пфанхаузера-ст. и Ф. Ферстера (Германия) [8].

Систематическое изучение процесса никелирования было начато исследователем-любителем И. Адамсом во второй половине 1860-х гг. Первоначально он пошел по пути, в какой-то мере уже ставшим традиционным для подобных работ: взяв за основу ранее рекомендованный раствор, попытался подобрать условия электролиза, при которых получались бы плотные, хорошо сцепленные с основой покрытия. Однако этот подход не увенчался успехом, и Адамсу пришлось тщательно проанализировать всю информацию о процессе электроосаждения никеля, имевшуюся в литературе. По собственной оценке исследователя, она была очень скудной, поэтому он был вынужден заново устанавливать факторы, которые могли бы влиять на качество покрытия.

С помощью трудоемкого эмпирического исследования Адамс выделил следующие параметры: кислотность электролита, его состав и их изменение в процессе электролиза, а также примеси, содержащиеся в никелевых анодах и растворах для приготовления ванн. Таким образом, он внес важное дополнение в методику изучения процессов нанесения покрытий, добавив вышеперечисленные факторы к исследовавшимся обычно влиянию на качество покрытия концентрации металла в электролите, температуры, напряжения или силы тока на ванне.

Адамс установил, что присутствие в растворе «...любой свободной кислоты приводило к выделению водорода, снижая количество металла на катоде, и что присутствие свободного аммония, или, говоря точнее, щелочность раствора, вело к ухудшению или прекращению растворения анода» [1, с. 600]. Далее он обнаружил, что в электролитах не должны содержаться «соли щелочных и щелочноземельных металлов, так как иначе у катода будут накапливаться, повреждая осадок, продукты разложения этих солей» [1, с. 601]. В результате исследования влияния примесей, которые содержались в поставлявшихся промышленностью литых никелевых анодах: углерода, кремния, цинка, меди, железа, мышьяка, – он сделал заключение о том, что «...добавление к анодам определенных количеств железа стало бы... препятствовать осаждению меди и мышьяка» [1, с. 602].

Рассматривая с современных позиций выводы Адамса, можно сформулировать ряд научных проблем, которые впервые встали перед гальванотехниками при разработке промышленного процесса никелирования:

- разработка способов поддержания постоянной кислотности раствора в процессе электролиза;
- нахождение методов буферирования прикатодного слоя;
- разработка способов нивелирования влияния на качество осадка примесей, в том числе примесей электроположительных металлов.

Как следует из описания Адамса, при изучении никелирования исследователи впервые столкнулись с вредным влиянием, оказываемым на качество осадка электроположительными металлами-примесями – медью, мышьяком, сурьмой и др. [1, 6].

Лишь позже было разработано представление о механизме действия электроположительных металлов, согласно которому их ионы разряжаются при менее отрицательных потенциалах, чем ионы основного металла. При этом, поскольку концентрация их мала, разряд происходит на предельном токе, когда, как правило, на катоде образуются губчатые осадки [10, с. 31]. Таким образом, структура осадка металла-примеси как бы предопределяет структуру основного покрытия.

Исторически изучение механизма влияния электроположительных металлов-примесей на качество покрытия можно разделить на несколько этапов. На первом из них единственным теоретическим указанием являлся ряд напряжений Вольта, с помощью которого можно было предсказать, какой из двух металлов в гальванической паре будет выступать в качестве катода, а какой – в качестве анода, а также предвидеть возмож-

ную очередность осаждения на катоде некоторых из присутствующих в растворе металлов-примесей. Однако ряд Вольта, установленный с помощью чисто качественных опытов, был неполным и неточным и мог служить лишь очень приблизительным ориентиром. Поэтому поведение металлов-примесей в реальных условиях электролиза можно было определить только экспериментально.

Второй этап в изучении вопроса был связан, в первую очередь, с появлением в 1889 г. теории Нернста (Цит. по [11]). На основании последней с привлечением новых экспериментальных методов изучения свойств растворов электролитов была составлена таблица стандартных электродных потенциалов. По существу ряд напряжений являлся как бы ее частью. Однако, поскольку точное установление стандартного электродного потенциала представляло собой большую экспериментальную сложность, значения их уточняли еще длительное время. Так, еще в конце 1930-х гг. значения ЕО целого ряда металлов, использовавшихся в гальванотехнике, отличались от современных [12, 13].

Третий этап изучения механизма действия примесей электроположительных металлов был связан с дальнейшей разработкой теории электродных процессов, а также с введением метода их изучения с помощью поляризационных кривых, когда по характеру зависимости тока от потенциала появилась возможность предсказывать области потенциалов и условия электролиза, в которых менее всего сказывается влияние побочных процессов а, следовательно, достигается максимально возможный выход по току основного металла и получаются покрытия высокого качества.

На четвертом этапе, начавшемся с конца 1920-х – начала 1930-х гг., когда были сформулированы основные положения теории электроосаждения сплавов, эти представления стали привлекать для объяснения поведения металлов примесей при электролизе [14, 15].

Как же поставленные проблемы были решены И. Адамсом? В патенте, полученном 3 августа 1869 г., он предложил промышленный электролит никелирования на основе никель-аммонийсульфата кристаллогидрата ($CNi \sim 11,3-15$ г/л, реакция раствора нейтральная) и сформулировал главные условия, соблюдение которых, по его мнению, обеспечивало возможность получения покрытий необходимого качества:

- не слишком высокая плотность тока;
- предохранение раствора от попадания в него K , Na , Al , HNO_3 или любого другого кислотного или щелочного агента;
- использование анода, несколько большего по площади, чем катод, особенно с сульфатным раствором;

– при никелировании изделий из цинка покрывать их с подслоем меди;

– для улучшения растворимости анодов добавлять в них некоторое количество железа [1].

Остановимся на целесообразности последней рекомендации, поскольку она вызвала много споров. В частности О.П. Уоттс указывал на вредность добавления железа в никелевый анод, так как в этом случае никелевое покрытие сильнее подвержено коррозии [16]. Действительно, хотя в присутствии железа никелевый анод меньше пассивируется, чем в его отсутствие, качество полученного покрытия хуже. В связи с этим, начиная с 1880-х гг., проблему улучшения растворимости анодов стали решать путем введения в электролит никелирования ионов хлора [17], активирующее действие которых основано на их специфической адсорбции. Применяли также комбинацию вальцованных и катаных анодов [3]. В настоящее время используют так называемые деполяризованные – кислородсодержащие, а также углерод- и кремнийсодержащие аноды [10].

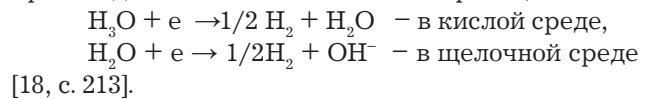
Однако ранние исследования по электрохимическому поведению железа в электролите никелирования, хотя и были неполными и приблизительными, сыграли определенную роль при разработке технологии осаждения сплава Fe–Ni, которая в связи с нарастающим дефицитом никеля получила необходимость в период второй мировой войны. Результаты этих исследований, в свою очередь, позволили объяснить механизм влияния примесей железа при никелировании. По-видимому, в первых работах условия электролиза были таковы, что железо и никель осаждались в виде механической смеси, что ускоряло коррозию никелевого покрытия. Когда же были найдены условия сближения потенциалов и осаждения этих металлов в сплав, появилась возможность получать покрытия, почти не уступающие никелевым по антикоррозионной стойкости.

В 1860 – 1870-х гг. Адамс закончил основные исследования и взял несколько патентов на процесс электроосаждения покрытий и способ получения никелевых анодов. В 1869 г. сначала в Бостоне, а затем в Нью-Йорке им были открыты предприятия по никелировке различных изделий. В конце того же года было пущено еще два завода: в Англии (Ливерпуль) и Франции (Париж). В 1870 г. большое предприятие было открыто в Бирмингеме [1].

Работы Адамса послужили базой для создания промышленного процесса никелирования в Америке и некоторых странах Европы в конце 1870-х гг. Предпосылки для создания промышленного процесса никелирования в Германии были заложены В. Пфанхаузером-ст. и Ф. Ферстером [1, 8].

Таким образом, начатая в 1870-х гг. разработка промышленного процесса электрохимического никелирования, казалось, быстро увенчалась успехом. Но в течение последующих 30-40 лет в этой области был достигнут сравнительно небольшой прогресс. Это обуславливалось рядом специфических особенностей процесса никелирования по сравнению с золочением, серебрением и меднением.

Одной из сложностей, с которыми гальванотехники встретились впервые при разработке никелирования, было, выражаясь современным языком, низкое перенапряжение водорода на никеле. Протекая при потенциалах, более положительных, чем электроосаждение никеля, процесс выделения водорода не только снижал выход никеля по току, но и приводил к увеличению щелочности прикатодного слоя в соответствии с реакцией:



Подщелачивание прикатодного слоя, в свою очередь, обуславливало образование гидроокисей никеля, железа и других металлов, которые в большинстве случаев оказывали вредное влияние на структуру и свойства покрытия.

Было замечено, что обильное выделение водорода в процессе электролиза ведет к точечной пятнистости никелевого покрытия – питтингу. Предполагали также, что протекание именно этого процесса – причина ухудшения внешнего вида и скручивания никелевых покрытий [16, 19].

Позже было установлено, что атомарный водород, попадая в покрытие в составе адсорбированных гидроокисей основных солей и молекул органических соединений, ухудшает механические свойства катодного осадка: увеличивает внутренние напряжения и твердость, уменьшает пластичность [10].

Еще И. Адамс подчеркивал необходимость строгого поддержания нейтральной реакции растворителя. Но эту рекомендацию было сложно выполнить, так как кислотность менялась в процессе электролиза. Частичным решением вопроса стало введение в электролиты никелирования борной кислоты в качестве буфера и блескообразователя [20]. Однако этот компонент, предложенный Э. Вестоном в 1878 г., начал использоваться в промышленности лишь с 1895 г. [1].

Среди проблем, сдерживавших разработку и внедрение процесса никелирования в последней трети XIX в., отметим также отсутствие подходящих методов контроля и регулировки гальванических ванн, производства высококачественных реактивов, высококачественных анодов.

Перелом в области электрохимического никелирования произошел только на рубеже 1910-х – 1920-х гг. Экономической предпосылкой для него послужило увеличение спроса на никелевые покрытия, обусловленное военными потребностями, а также зарождением и быстрым развитием велосипедо- и автомобилестроения. Важную роль сыграл прогресс в химической промышленности и гидроэлектрометаллургии: в начале века были разработаны и внедрены методы получения солей никеля и анодов высокой чистоты, предназначенных специально для гальванических ванн. Отметим также влияние успехов в аналитической химии, поскольку метод объемного анализа, созданный еще в 1860-х гг., с 1910-х гг. начали использовать для контроля никелевых ванн.

К началу 1910-х гг. электролит никелирования на основе «двойной соли» фактически перестал удовлетворять промышленность, особенно ее новую отрасль – автомобилестроение. По-видимому, в этот период в гальванотехнике впервые остро встала проблема ускорения процессов нанесения покрытий. «Мания скорости охватила покрытия», – отмечал в своем ежегодном обзоре этой области Дж. Хагебум – один из основателей Американского общества гальваностегов [21, с. 61].

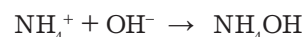
Один из путей повышения производительности ванн видели в повышении температуры проведения электролиза. Приоритет в разработке высокотемпературных электролитов никелирования принадлежит Ф. Ферстеру (1897 г.) [22], несколько позже – в 1906 г. – их рекомендовал А. Леви во Франции [23, р. 447]. Однако из-за высоких энергетических затрат и низкого уровня гальванического оборудования это предложение в тот период не могло быть реализовано.

Другим путем ускорения процесса никелирования считали повышение концентрации соли никеля в электролите. Дело в том, что вплоть до начала XX в. единственным, более-менее удовлетворительным электролитом никелирования оставался раствор двойной соли никеля – никель-аммонийсульфат кристаллогидрат. Ванна обладала низкой производительностью, допуская использование плотности тока не выше 0,3–0,5 А/дм². В значительной степени это было связано с малой концентрацией никеля в растворе: содержание металла в двойной соли – 14,87%, растворимость ее при комнатной температуре – 60–90 г/л. С другой стороны, те же величины для семиводного сульфата никеля – NiSO₄·7H₂O составляют соответственно 20,9% и 270–300 г/л.

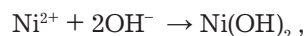
Однако, несмотря на видимые преимущества сульфата никеля, в промышленности предпочитали использовать никель-аммонийсульфат кристаллогидрат. Объяснялось это, по мнению В.И.

Лайнера, тем, что малорастворимую двойную соль было легче очистить в процессе кристаллизации от вредных примесей – меди, железа, цинка и др., – чем хорошо растворимый сульфат [24, с. 183].

Однако, помимо названного, применение двойной соли имело еще одно преимущество, которое смогли объяснить лишь после 1920-х гг., когда было высказано предположение об отличии рН в объеме раствора и в прикатодном слое. Оно заключалось в следующем. Накапливавшиеся в прикатодном слое в результате диффузии и миграции ионы аммония нейтрализовывали образующиеся в процессе выделения водорода ионы гидроксила:



Как и в случае образования гидроксиды никеля:



это приводило к подщелачиванию прикатодного слоя, однако рН гидроксидообразования NH₄OH меньше, чем Ni(OH)₂. Таким образом, в присутствии ионов аммония в прикатодном слое создавался своеобразный буфер, препятствовавший образованию губчатых осадков.

Спор между гальванотехниками: можно ли на основе сульфата никеля разработать промышленный электролит, который, не уступая по качеству осадков двойному сульфату никеля и аммония, позволял бы использовать более интенсивные режимы электролиза, – продолжался более 30 лет; по этому вопросу проводились обширные исследования. Так, в уже упоминавшемся, одном из наиболее полных на начало XX в. обзоров по электроосаждению никеля О.П. Уоттса, (1913 г.) рассмотрено около 90 электролитов различного состава.

Дальнейшая история промышленного внедрения процесса никелирования в работах, особенно англоязычных, историков науки выглядит довольно единообразно. Дж. Дабпернелл, в частности, излагает ее следующим образом [1].

Решающий шаг в развитии высокоскоростного процесса электрохимического никелирования сделал в 1915–1916 гг. профессор Висконсинского университета (США) Уоттс [25]. В докладе, представленном 25 Общей конференции Американского электрохимического общества (апрель 1916 г.), он подробно описал предысторию своего изобретения. Именно на этот доклад, как на основной источник, и ссылаются историки науки.

Уже в 1904 г. Уоттсу удалось получить никелевые покрытия хорошего качества из электролита, содержавшего 140 г/л сульфата никеля, подкисленного серной кислотой. Плотность тока достигала 0,3–0,4 А/дм². Недостатком являлся низкий выход никеля по току [26]. Вероятно, поэ-

тому данное исследование не было опубликовано вплоть до 1916 г.

Начиная со последней трети 1900-х гг., американские гальванотехнические фирмы стали закупать в Европе смеси сухих солей никеля, которые позволяли применять плотности тока в 2–3 раза выше использовавшихся ранее. Приготовленные из них ванны отличались более высокой концентрацией ионов никеля в растворе, за счет чего удалось интенсифицировать процесс. Очень скоро аналогичные ванны научились составлять и американцы.

Однако, хотя эти электролиты и доказали преимущества использования более концентрированных по никелю растворов, они все же не смогли вытеснить из употребления никель-аммоний сульфат кристаллогидрат [16, р. 395]. Толчок исследованиям, приведшим к успешным результатам в этой области, был дан в результате изучения процесса электрохимического кобальтирования. В 1915 г. Канадское управление рудников опубликовало работу, выполненную с целью нахождения области применения этого металла, получавшегося в виде побочного продукта при производстве серы. Коллективом исследователей, возглавляемом Г. Кальмусом, было предложено несколько электролитов кобальтирования. Лучший из них допускал использование очень высоких для того времени плотностей тока – 1–2,2 А/дм² при комнатной температуре. После его промышленных испытаний было установлено, что он способен покрывать изделия различной формы со скоростью по крайней мере в 15 раз большей, чем лучший из существовавших электролитов никелирования.

При обсуждении работы Кальмуса в Американском электрохимическом обществе профессор Уоттс высказал предположение о возможности создания электролитов никелирования, железнения и меднения, способных функционировать при таких же высоких плотностях тока, как и те, что были использованы для электроосаждения кобальта. Впоследствии он писал: «Что касается прекрасных результатов раствора кобальта,.. зависящих от его чрезвычайно высокой концентрации,.. то должна существовать возможность продублировать их с никелем, так как соли их равно растворимы» [16, с. 395].

Однако Кальмус считал, что в аналогичных условиях невозможно получить сплошной осадок никеля, так как, по сравнению с кобальтовыми, никелевые покрытия проявляют сильную тенденцию к адсорбции водорода. К тому же никелевые аноды более склонны к пассивации, чем кобальтовые.

Профессор Уоттс принял вызов, и в 1916 г. появилась его статья [16], в которой был предло-

жен состав электролита никелирования, впоследствии получившего название электролита Уоттса: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 240 г/л; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 20 г/л; H_3BO_3 – 20 г/л. Электролит функционировал при температуре 20°C и катодной плотности тока 1,4–2,2 А/дм² [16, р. 396]. Электролит Уоттса не сразу был принят промышленностью, получив настоящее признание лишь в начале 1920-х гг. В настоящее время он не потерял своего значения и является наиболее распространенной основой для растворов блестящего, полублестящего и других типов никелирования.

На наш взгляд, в приведенной историко-химической трактовке разработки и внедрения в промышленность процесса высокоскоростного никелирования существует одно слабое звено: не приводится практически никакой научно-технической информации об электролитах, которые американцы закупали в Европе, точнее, в Германии, во второй половине 1900-х гг. – их составах, режимах функционирования, разработчиках.

Поскольку в немецкоязычных источниках упоминается об успешных работах в области никелирования В. Пфанхаузера-ст. и Ф. Ферстера [8], была изучена литература по гальванотехнике, изданная в Германии в конце XIX – начале XX в., и переведенная в России [27–29]. В результате вырисовалась следующая картина.

В 1870–1890 гг. в Германии, как и в США, был разработан и внедрен в промышленность электролит на основе никель-аммонийсульфата кристаллогидрата. Изучение его на данном этапе явилось, в основном, заслугой Г. Лангбейна, В. Пфанхаузера-ст., Ф. Ферстера. В 1880–1890-х гг. продолжались работы по усовершенствованию этого раствора. Так, В. Пфанхаузер-мл. в 1899 г. защитил в Гессенском университете диссертацию, посвященную поведению двойной соли при электролизе [30]. В ней, в частности, обсуждались возможности увеличения плотности тока на катоде путем повышения температуры электролиза, применения циркуляции или перемешивания раствора.

Один из путей повышения катодной плотности тока видели в увеличении содержания ионов никеля в растворе никель-аммонийсульфата кристаллогидрата. С этой целью к нему начали добавлять сульфат никеля. По-видимому, одним из первых ванн на основе чистого сульфата никеля предложил в 1897 г. Ф. Ферстер – профессор Высшей Королевской технической школы в Дрездене [22]. Она содержала 145 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и функционировала при катодной плотности тока 0,5–2,5 А/дм², температуре 50–90°C и перемешивании.

По-видимому, вследствие того, что эта работа была выполнена для целей гидроэлектрометаллургии, а не гальванотехники, а также из-за слож-

ности технической реализации предложенных условий электролиза электролит Ферстера первоначально не нашел практического применения.

Здесь уместно подчеркнуть важную особенность всех изысканий Ф. Ферстера, которые, с одной стороны, отличались глубиной теоретической проработки материала, а с другой, преследовали конкретные практические цели. В литературе имеются сведения, что он консультировал работы по никелированию, проводившиеся крупнейшей немецкой фирмой «Лангбейн–Пфанхаузер–Веркен» [4, с.201].

Следующей стадией в разработке промышленных электролитов никелирования стало изучение и внедрение растворов на основе смеси сульфата никеля и никель-аммонийсульфата кристаллогидрата, содержащих хлористые соли, лимонную и борную кислоты, эфирсерноокислые соединения никеля.

В 1900-х гг. фирмой «Лангбейн–Пфанхаузер–Веркен» был освоен выпуск сухих солей для приготовления ванн подобного состава. Одновременно был налажен выпуск оборудования для нанесения покрытий и индикаторной бумаги для контроля ванн. Именно об этих сухих солях и идет речь в статье Уоттса [16].

Таким образом, исследования, позволившие перейти к сульфатным растворам, были в значительной степени выполнены немецкими исследователями. Вклад Уоттса в разработку процесса состоял в том, что он уточнил состав электролита и условия электролиза и отработал их для производственных целей.

Остановимся коротко на развитии технологии никелирования в России. Неудивительно, что изобретение Б.С. Якоби гальванопластики и указание им же на возможность применения своего метода для получения хорошо сцепленных с основой металлических покрытий вызвали всплеск исследований в этой области. Уже в 1840-х гг. были предложены и опробованы процессы золочения, серебрения, цинкования, никелирования, с 1867 г. получило практическое применение железнение по методу Е.И. Клейна.

Покрытия никелем начали достаточно широко использовать, начиная с 1880-х гг. Было испытано несколько десятков электролитов различного состава (П. Волчанецкий, А.В. Грушке, А.Н. Ковако, М. Петров, В. Сименс, В.Н. Тихомиров, П.А. Федоров и др.). Но, по свидетельству П.М. Лукьянова, чаще всего в конце XIX в. применяли «20%-ный раствор никелевого купороса. Плотность тока – 0,3–0,6 А/дм², вольтаж – 2–4 в» [31, с. 214]. С целью улучшения качества покрытий предлагался тот же электролит с добавкой сульфата натрия и лимонной кислоты. Испытывались растворы на

основе «хлористого никеля с хлористым аммонием, серноокислый никель с углекислым никелем и кристаллической борной кислотой, серноокислый никель с серноокислым магнием» [31, с. 215] и т.д.

Отметим, что к концу XIX столетия в разработке процесса никелирования были достигнуты достаточные успехи. Так, на Первой электрической выставке (Санкт-Петербург, 1880 г.) демонстрировались образцы железных изделий, покрытых никелем. С конца 1870-х гг. никелирование стали применять для покрытия медицинских инструментов, деталей машин, двигателей, паровозов и вагонов, а также типографских клише.

Характерно, что в период 1880-х – 1910-х гг. в России вышло около двух десятков статей, отечественных и переводных книг, в которых как отдельно, так и в числе прочих гальванических процессов рассматривалось никелирование. Русские и зарубежные, особенно немецкие, исследователи были достаточно хорошо знакомы с работами друга в этой области, и их изыскания продвигались в одном и том же направлении.

Литература

References

1. Dubpernell, G. (1959) The Story of Nickel Plating, Plating, vol. 46, no. 6, pp. 599–616.
2. Über die neuen Vergoldungsmethoden der HHrn. Elkington und V. Ruolz: ein der frans. Akademie der Wissenschaften von Hrn. Dumas erstatteter Bericht (aus dem Comptes rendus, Nov. 1841, Nr. 22), Dingler Polytechnisches Journal., 1842, hft. 2, ssl. 125–145.
3. Лангбейн Г. Полное руководство к осаждению металлов гальваническим путем. СПб. 1909. 552 с.
4. Langbein, G. (1909) The full guide to the metal deposition by the galvanic way. SPb. 552 p.
5. Стенбок М.М. Никелевые руды на Урале и практическое применение никеля // Записки РТО. Т. XXIII, 1889, февраль. С. 12–30.
6. Stenbok, M.M. (1889) Nickel ores in the Urals and practical use of nickel, Notes of RTA, vol. XXIII, february, pp. 12–30.
7. О покрывании металлов никелем гальваническим путем // Сборник технических статей. СПб.: Изд-во ЭЗГБ, 1870. № 27. С. 25–26.
8. About the nickel plating of metals by the galvanic way (1870), Compendium of technical papers, SPb.: Publishing house ESSP, no. 27, pp. 25–26.
9. Adams, I. (1906) The development of the nickel plating industry, Transactions of the American Electrochemical Society, vol. 9, no. 5, pp. 211–217.

7. McKay, R. J. (1951) The history of nickel plating developments in the U.S.A., *Plating*, no. 1, pp. 41–44, 57.
8. Krämer, O. P., Weiner, R., Fett, M. (1959) Die Geschichte der Galvanotechnik und die Entwicklung der galvanischen Metallüberzüge bis zur Neuzeit. Saulgau, Leuze.
9. Фигуровский Н.А. Очерк общей истории химии. М.: Наука, 1979. 477 с.
Figurovskiy, N.A. (1979) Essay about the common history of chemistry. M.: Nauka. 477 p.
10. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 351 с.
Kudryavtsev, N.T. (1979) Electrolytic plating by metals. M.: Khimia. 351 p.
11. История учения о химическом процессе. Всеобщая история химии / Под ред. Ю.И. Соловьева. М.: Наука. 1981. 447 с.
The history of chemical process doctrine. The general history of chemistry (1981). Yu.I. Solov'yov (ed.). M.: Nauka. 447 p.
12. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа, 1975. 568 с.
Antropov, L.I. (1975) Theoretical electrochemistry. M.: Vysshaya shkola. 568 p.
13. Дол М. Основы теоретической и экспериментальной электрохимии. М.: ОНТИ, 1937. 496 с.
Dol, M. (1937) Foundations of theoretical and experimental electrochemistry. M.: ONTI. 496 p.
14. Foerster, F. Über Passivitäts- und Verzögerungser-Scheinungen bei anodischer Entladung der Halogenionen und bei katodischer Entladung der Ionen der Eisenmetalle (1916), *Zeitschrift für Elektrochemie*, 1916, bd. 2, ss. 85–112.
15. Foerster, F. (1923) *Elektrochemie wässriger Lösungen*. Leipzig.
16. Watts, O. P. (1916) Rapid nickel plating, *Transactions American Electrochemical Society*, vol. 29, pp. 395–400.
17. Pfanhauser, W. *Galvanotechnik* (1941). Bd. 1, Leipzig. 983 s.
18. Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. М.: Metallurgia, 1966. 294 с.
Levin, A.I., Pomosov, A.V. (1966) Laboratory practice in theoretical electrochemistry. M.: Metallurgia, 294 p.
19. Ollard E. A. Adhesion of deposited nickel to base metal (1925–26), *Transactions Faraday Society*, vol. 21, pp. 81–90.
20. Weston, E. Amer. Patent № 211071 (17.12.1878).
21. Lowenheim, F. All our yesterdays. Part XIV (1950), *Metal Finishing* (N. Y.), vol. 48, no. 8, pp. 59–65.
22. Foerster, F. Über die elektrolytische abscheidung des nickels aus den wässrigen lösungen seines sulfats oder chlorids. I. (1897), *Zeitschrift für Elektrochemie*, hft. 6, ss. 160–165.
23. Dubpernell, G. *Electroplating research. Past and present* (1948), *Plating*, vol. 35, no № 5, pp. 446–448.
24. Лайнер В.И. Современная гальванотехника. М.: Metallurgia, 1967. 384 с.
Liner, V.I. (1967) *Modern electrodeposition*. M.: Metallurgia. 384 p.
25. Blum, W. (1953) Oliver Patterson Watts. 1865–1953, *Plating*, vol. 40, p. 497.
26. Watts, O. P. (1913) The electrodeposition of cobalt and nickel, *Transactions American Electrochemical Society*, vol. 23, pp. 99–155.
27. Буан Э. Гальванопластика, никелирование, золочение, серебрение и электрометаллургия. Изд. 1. СПб., 1895. 192 с.
Buan, A. (1895) *Galvanoplastics, nickel plating, gold plating, silver plating and electrometallurgy*. The first edition. SPb. 192 s.
28. Биндер Ф. Руководство к гальванопластике. Изд. 2. СПб., 1887. 206 с.
Binder, F. (1887) *The manual to electroforming*. The second edition. SPb., 206 p.
29. Штокмейер Г. Руководство к гальваностегии и гальванопластике. Изд. 2. СПб. 1898, 221 с.
Shtokmeyer, G. (1898) *The manual to electroplating and electroforming*. The second edition. SPb., 221 p.
30. Pfanhauser, W. (1900/01) Über das elektrichemische verhalten des nickelammonsulfates, *Zeitschrift für Elektrochemie*, jg. 7, nr. 50, ss. 698–710.
31. Лукьянов П.М. История химических промыслов и химической промышленности России. Т.6. Электрохимическая промышленность. М.: Наука. 1965. 480 с.
Luk'yanov, P.M. (1965) *The history of chemical trades and chemical industry in Russia*. Vol. 6. *Electrochemical industry*. M.: Nauka. 480 p.

Сведения об авторе

Будрейко Екатерина Николаевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник; Институт истории естествознания и техники им. С.И. Вавилова РАН, 125315, Москва, ул.Балтийская, д.14; budrejko@inbox.ru

Information about author

Ekaterina N.Budreyko – leading scientific researcher, Institute for the History of Science and Technology of RAS; 125315, Moscow, Baltiyskaya, 14; e-mail: budrejko@inbox.ru

УДК 621.7.029: 621.357.7

Адгезионные конверсионные титансодержащие покрытия под ЛКП на черных и цветных металлах

**Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.,
Костюк А.Г., Аснис Н.А.**

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», г. Москва. 125047, Миусская пл., 9

Ключевые слова: обработка поверхности, защита от коррозии, титансодержащие покрытия, конверсионные покрытия, гексафтортитановая кислота, пассивация металлов

Разработан технологический процесс осаждения титансодержащих покрытий на стальную, оцинкованную и алюминиевую основы, удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП. Впервые экспериментально подтверждена гипотеза о том, что никель, первым осаждаясь на стальной поверхности в виде металла Ni^0 , создает активные центры, на которых адсорбируются образовавшиеся вследствие гидролиза гексафторциркониевой кислоты оксиды титана, которые, разрастаясь, образуют сплошную пленку.

Adhesion Conversion Coatings on Iron and Non-ferrous Metals Containing Titanium Used as Substrate for Painting

**Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A.,
Kostyuk A.G., Asnis N.A.**

Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047,
Miuskaya Sq., 9

Key words: surface treatment, corrosion protection, conversion coatings, titanium-containing coatings, passivity of metals, hexafluorotitanic acid.

Formation of adhesion titanium-oxide layers on steel, aluminum and zinc-plated surface was studied. The process is less toxic than chromate treatment and easier than phosphating. The solution used contained H_2TiF_6 2 g/l; Ni^{2+} 0,08 g/l; $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 0,1-0,3 g/l; pH 4,0-5,0 at 18-25°C. After etching time of 3-5 min coatings formed on steel contain following elements: Ti, Fe, Mo, F and O (Fig.1). Ni content (as ions and nickel metal) is shown in Fig.2. After 80 min of etching practically all Ni in metallic form and there is no ionic Ni (Fig.3). Iron of the 20 min etching is also in metallic form (Fig.4), indicating to the end of coating etching. In the coating Fe is contained as mixture of FeO and Fe_2O_3 . Thus, the existence of contact-reduced Ni was shown in this study. The coatings formed have amorphous structure (Fig.5). Corrosion tests have demonstrated good results (Fig.6) In spite of lower thickness and mass their protective characteristics are not worse than those of phosphate or chromate coatings.

Введение

Современные технологии окрашивания металлических поверхностей предусматривают предварительное формирование на них конверсионных покрытий с целью обеспечения адгезии и повышения защитной способности последующего лакокрасочного покрытия (ЛКП). Стальные поверхности перед окрашиванием фосфатируются, оцинкованные фосфатируются или хромируются, а алюминиевые, главным образом, хромируются, хотя в составе сборных конструкций они могут и фосфатироваться. Окрашивание алюминиевых поверхностей возможно также по оксидному адгезионному подслою. Однако при окрашивании сложнопрофилированных изделий хроматные адгезионные покрытия предпочтительнее, поскольку их анодирование связано с известными сложностями и требует дополнительных технических ухищрений и затрат [1].

Отечественные и иностранные производители предлагают ряд композиций для формирования адгезионных покрытий под ЛКП [1-5]. Известными недостатками процессов фосфатирования, являются их высокая энергоемкость, использование сложного оборудования и др. Сточные воды процессов фосфатирования содержат ионы тяжелых металлов (цинк, никель, железо), фосфат-ионы, азотсодержащие органические и неорганические соединения в количествах, в десятки раз превышающих санитарные нормы, и требуют сложных многостадийных методов очистки перед сбросом.

Недостатком процесса хромирования является высокая токсичность растворов из-за входящих в их состав ионов шестивалентного хрома. Формирующиеся в них конверсионные покрытия также содержат токсичные соединения CrVI (до 200 мг/м²). В РФ, странах ЕС и Евразийского экономического союза приняты директивы, ограничивающие содержание соединений CrVI как в самих покрытиях, так и в растворах для их формирования. В связи с изложенным актуальна разработка альтернативных технологий нанесения адгезионных покрытий под ЛКП с применением малотоксичных низкотемпературных растворов.

В последние годы в качестве замены адгезионным фосфатным и хроматным слоям под ЛКП в ряде случаев предлагаются оксидноциркониевые или оксиднотитановые адгезионные нанопокрывтия [6-14]. Преимуществами новых технологий по сравнению с процессами фосфатирования и хромирования является их меньшая энергоемкость, простота реализации и эксплуатации, низкая токсичность применяемых растворов.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса нанесения адгезионных оксидноти-

тановых наноразмерных покрытий на стальную, оцинкованную и алюминиевую поверхности.

Методика эксперимента

В качестве образцов использовали пластины холоднокатаной стали марки 08пс, алюминиевого сплава АМг6М, а также оцинкованной стали.

Для приготовления растворов в работе применялись химические реактивы марок "ч", "чда" и дистиллированная вода.

Для ускоренной оценки защитной способности покрытий использовали экспресс-метод капли: на стальной и алюминиевой основах с применением реактива Акимова – раствора, содержащего $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 82 г/л; NaCl 33 г/л; 13 мл/л 0,1н HCl , а на оцинкованной поверхности раствора, содержащего $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 50 г/л [15]. Согласно методу капли защитная способность покрытия (ЗСА) оценивается в секундах как время изменения цвета контрольного участка под каплей раствора от серого до красно-коричневого (на стали) и до черного (на цинке).

С помощью Оже-электронного микроскопа HB100 (Vacuum Generators, GB) со специальной камерой CLAM 100 снимали обзорные спектры после аргон-ионного травления покрытия на различную глубину. Таким образом определяли состав покрытия на различном удалении от подложки. Давление инертного газа в рабочей камере поддерживалось таким (менее 10⁻⁸ Торр), чтобы энергия ионов (5эВ) и сила тока ионов (5мкА), а, следовательно, и скорость травления были постоянными. Обзорные спектры раскладывали на составляющие спектры элементов после вычитания фона. При анализе полученных спектров читывали, что анализирующий луч пробивает материал на глубину 5нм, т.е. полученные спектры соответствуют слою материала толщиной 5нм [16].

Коррозионные испытания адгезионных покрытий с порошковой полиэфирной краской проводили в камере соляного тумана Ascott S120iP в соответствии с международным стандартом ASTM B117, принятым в автомобильной промышленности [17].

Морфологию поверхности исследовали с помощью атомно-силового микроскопа INTEGRA Prima (NT-MDT, Россия) в режиме сканирования – полуконтактный, кантилевер – HA_NC Etalon (NT-MDT, Россия).

Толщину покрытий определяли эллипсометрическим методом с помощью эллипсометра фирмы Gartner на твердотельном лазере LSM-S-111 с зеленым светофильтром.

Прочность сцепления покрытий определяли методом нормального отрыва (метод грибков) с помощью цифрового адгезиометра PosiTest AT.

Метод основан на измерении минимального разрывного напряжения, необходимого для отделения или разрыва покрытия в направлении, перпендикулярном поверхности основы.

Концентрацию ионов металлов в рабочем растворе определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «ULTIMA-2» фирмы «Horiba Jobin Yvon»

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Объектом исследования был раствор, состав которого был определен в предыдущих работах [6, 7, 10]: H_2TiF_6 – 2 г/л; Ni^{2+} – 0,08 г/л; $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ – 0,1–0,3 г/л; pH – 4,0–5,0;

При погружении обрабатываемых поверхностей в данный раствор при температуре 18–25°C в них в течение 3–5 мин формируются конверсионные оксидтитановые покрытия.

Обзорные РФЭ спектры этих покрытий на стали выявили наличие в них соединений титана, железа, молибдена, фтора и кислорода (рис. 1).

Отдельные спектры элементов позволили установить, в виде каких соединений указанные элементы включаются в покрытие. Широкий пик кислорода можно интерпретировать как смесь оксидов железа, титана и молибдена. Железо присутствует в форме оксидов FeO – Fe_2O_3 . Положение пика энергии для титана соответствует оксиду TiO_2 .

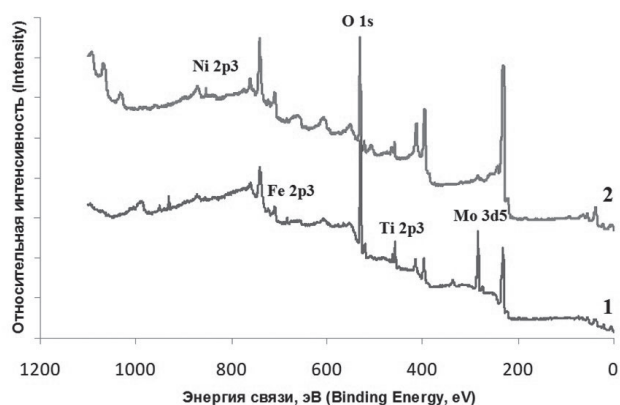


Рис. 1. РФЭ спектр образца с титаносодержащим покрытием до (1) и после 180 мин травления (2)

Fig.1. XPS spectrum of a specimen with titanium-based coating prior to and after 180 min etching

В зарубежной литературе предлагается следующий механизм формирования титан- или цирконий- содержащих нанопокровтий: в области pH 4,0–5,0 гексафтортитановая (или гексафторциркониевая) кислота гидролизуется с образованием оксида титана TiO_2 , осадки которого, адсорбируясь поначалу на поверхности контактно

выделившегося металла (Cu, Ni, Co, Cr), в дальнейшем разрастаются, образуя сплошное покрытие. В настоящей работе, впервые экспериментально удалось установить факт контактного осаждения никеля на основе и дальнейшего формирования на нем титаносодержащей пленки.

Для этого образец с титаносодержащим покрытием подвергался Ar^+ – ионному травлению в камере рентгенофотоэлектронного спектрометра и снимались спектры покрытия при различной продолжительности травления, то есть на различном расстоянии от основы.

На рис. 2 приведено рассчитанное, исходя из полученных спектров, суммарное содержание никеля (в виде ионов и металлического никеля) в зависимости от продолжительности травления стального образца с оксидтитановым покрытием. Видно, что после 80 мин травления суммарное содержание никеля в покрытии существенно возрастает.

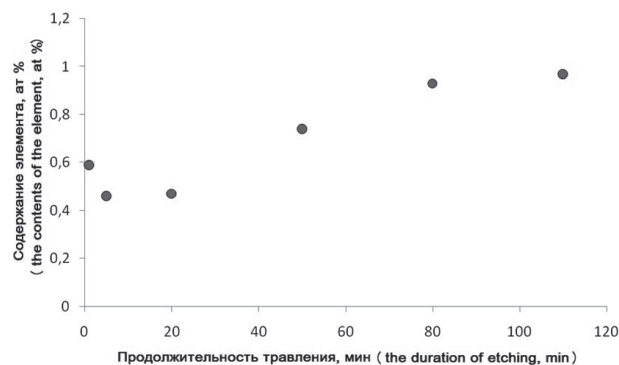


Рис. 2. Изменение содержания никеля в покрытии в зависимости от продолжительности травления

Fig.2. Effect of etching time on Ni content in the coating

На рис. 3 приведены спектры никеля в покрытии на стальной подложке. Видно, что после 80 мин травления в покрытии возрастает содержание металлического никеля (853,5 эВ), и практически исчезает никель в ионном виде (856,7 эВ). После 80 мин травления вид спектра практически не изменяется, что свидетельствует о постоянстве состава в прилегающих к основе слоях покрытия. На приведенном на рис. 4 спектре железа, снятом после 80 мин травления покрытия, появляется ярко выраженная металлическая составляющая (707,0 эВ), что свидетельствует о достижении границы раздела основа-покрытие (± 5 нм с учетом особенностей метода). Следует также отметить, что по всей толщине в покрытии присутствует железо в виде двухвалентных ионов, предположительнее всего, в виде смеси оксидов FeO и Fe_2O_3 .

Таким образом, полученные фактические результаты подтверждают гипотезу о том, что никель, первым осаждаясь на стальной поверхности

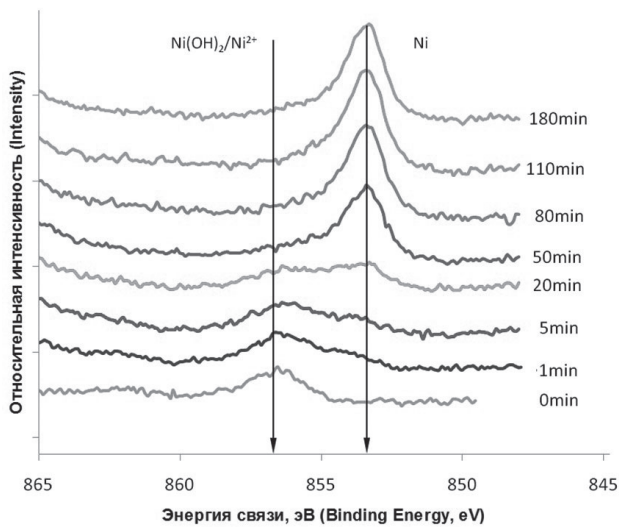


Рис. 3. РФЭ спектр никеля в зависимости от продолжительности травления образца

Fig. 3. XPS spectrum of nickel depending on the duration of etching

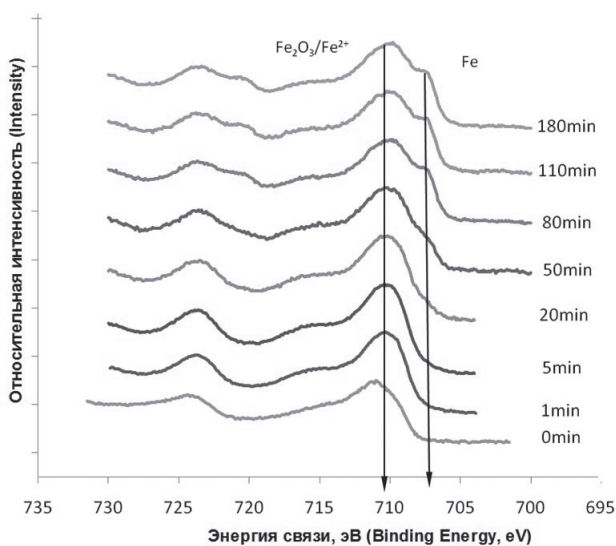
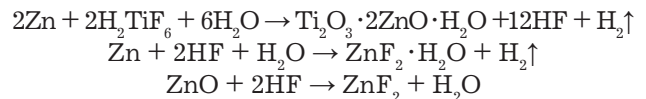


Рис. 4. РФЭ спектр железа в зависимости от продолжительности травления образца

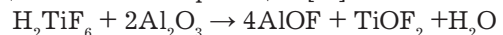
Fig. 4. XPS spectrum of iron depending on the duration of etching

в виде металла Ni^0 адсорбирует образовавшиеся вследствие гидролиза гексафторциркониевой кислоты оксиды титана, которые, разрастаясь, образуют сплошную пленку.

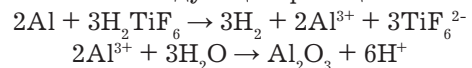
Что касается оцинкованных поверхностей, экспериментально установлено, что формирующиеся на них конверсионные покрытия содержат смесь оксидов TiO_2 и Ti_2O_3 и оксида цинка ZnO . С учетом этого можно предположить, что формирование покрытия на оцинкованной поверхности происходит вследствие протекания следующих реакций:



Из-за наличия тонкой естественной оксидной пленки на поверхности алюминия и его сплавах механизм формирования титаносодержащего покрытия на поверхности этого металла несколько отличается. Согласно литературным данным первоначально происходит растворение имеющейся на поверхности алюминия естественной оксидной пленки по реакции [14]:

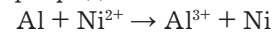


Далее гексафтортитановая кислота окисляет алюминий по следующим реакциям:



В результате этих реакций образуются оксифториды алюминия и титана, которые, поначалу адсорбируются на поверхности контактно выделившегося тяжелого металла, затем, разрастаясь, образуют покрытие.

Это согласуется с полученными нами методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии данными. Спектры свидетельствуют о наличии в первых слоях покрытия металлического никеля, что подтверждает вышеописанный механизм формирования покрытия и в этом случае. Никель, осаждающийся на отдельных участках поверхности в виде металлического никеля, создает активные центры, на которых адсорбируются, разрастаясь в пленку, оксифториды титана и алюминия:



Учитывая вышеприведенные реакции и результаты рентгенофотоэлектронной спектроскопии, можно предположить, что состав образующейся на поверхности алюминиевого сплава защитной пленки описывается формулой: $Al_2O_3 \cdot 4AlOF \cdot TiOF_2$.

Эллипсометрические измерения показали, что толщина покрытий как на алюминии, так и на его сплавах возрастает в течение 30 с процесса, затем стабилизируется, что свидетельствует о завершении формирования покрытия за это время. Формирование покрытия на оцинкованной и стальной поверхностях происходит несколько дольше: за 60 и 180 с соответственно. Определено, что различия в толщинах покрытий, сформированных на стали, оцинкованной стали и сплаве алюминия АМг6М незначительны: 60, 67 и 62 нм соответственно.

Полученные с применением атомно-силовой микроскопии электронные 3D-фотографии титаносодержащих покрытий свидетельствуют об их аморфной структуре: поверхность однородна, отсутствуют четкие очертания глобул (рис. 5).

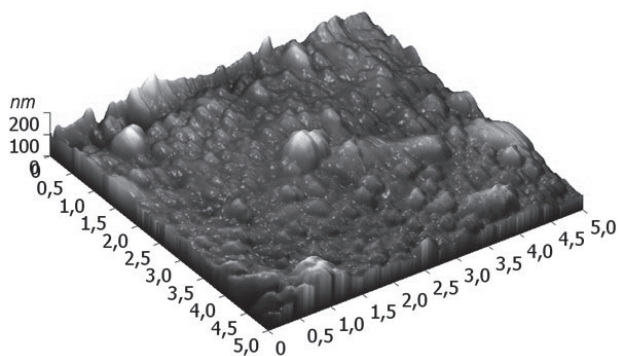


Рис. 5. Морфология поверхности
Fig. 5. Surface morphology

Были проведены коррозионные испытания (ASTM B117) окрашенных полиэфирной порошковой краской стальных, оцинкованных и алюминиевых образцов с адгезионным титансодержащим покрытием в сравнении с другими адгезионными покрытиями.

Испытания показали, что оксидно-титановые нанопокрyтия по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза для них не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний (рис. 6). Эти покрытия по защитным характеристикам не уступают фосфатным и хроматным покрытиям, не смотря на то, что имеют меньшую толщину и удельную массу в сравнении ними.

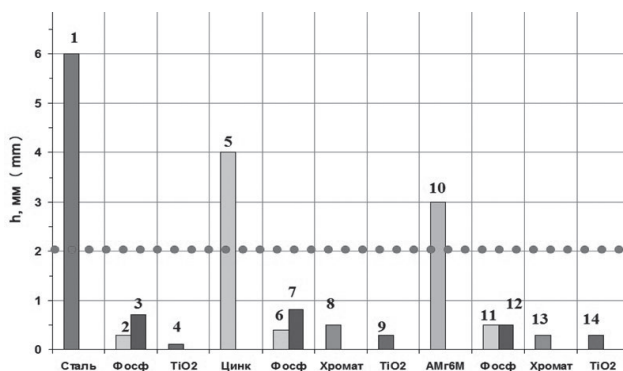


Рис. 6. Результаты коррозионных испытаний (ASTM B 117) образцов стали 08пс, оцинкованной стали и сплава АМг6М с адгезионным покрытием, окрашенных полиэфирной порошковой краской; h – ширина отслоения ЛКП от надрезов. 1-4 – стальная основа; 5-9 – оцинкованная основа; 10-14 – алюминиевая основа; 2,6,11 – кристаллические фосфатные покрытия; 3,7,12 – аморфные фосфатные покрытия

Fig.6. Results of corrosion tests (ASTM B 117) for 08ps steel, Zn-plated steel and АМг6М alloy with adhesion coating painted with polyester powder paint. h – width of exfoliated coating; 1-4 – steel base; 5-9 – zinc-plated base; 10-14 – aluminum base; 2,6,11 – crystalline phosphate coatings; 3,7,12 – amorphous phosphate coatings

Выявлено, что ЛКП с титансодержащим адгезионным подслоем обладают более высокой прочностью сцепления с основой по сравнению с кристаллическими и аморфными фосфатными, а также хроматными покрытиями.

Исследовано изменение состава раствора в процессе его эксплуатации. Установлено, что концентрация Ni^{2+} , Mo^{6+} и Ti^{4+} уменьшаться по мере увеличения обработанной площади, содержание же ионов Fe^{3+} , Zn^{2+} и Al^{3+} при этом возрастает.

На производстве растворы чаще всего готовят не из отдельных компонентов, а из жидких концентратов, поставляемых специализированными предприятиями-изготовителями. Несомненным преимуществом жидких концентратов является удобство приготовления и корректировки растворов.

В связи с этим рассчитаны составы концентратов, на основе которых могут быть приготовлены разработанные растворы, и которыми можно осуществлять корректировку раствора в ходе эксплуатации. Было выявлено, что при корректировке раствора в ходе длительной эксплуатации этими концентратами через каждые 0,6 м²/л обработанной поверхности концентрация слоеобразующих ионов поддерживается постоянной.

Следует отметить, что после обработки 7,8 м²/л стальной поверхности в рабочем растворе накапливается 270 мг/л Fe^{3+} , после обработки 6 м²/л оцинкованной поверхности накапливается 350 мг/л Zn^{2+} , а после обработки 4,8 м²/л поверхности АМг6М накапливается 400 мг/л Al^{3+} , качество получаемых покрытий при этом резко ухудшается и дальнейшая корректировка становится невозможной.

То, разработан раствор, позволяющий осаждавать адгезионные титансодержащие покрытия на сталь, оцинкованную сталь и алюминий, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к адгезионным фосфатным и хроматным слоям под ЛКП.

«Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 016-2018»

Литература

References

1. Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование: учеб. пособие. М. : Глобус. 2008. 144 с.
2. Grigoryan N.S., Akimova E.F., Vagramyan T.A. Phosphating: educational book. Globus. 2008. 144 p.
3. T.S.N.Sankara Narayanan. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – a review. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. No. 9. P. 134-152
3. Mazurova D.V., Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Vagramyan T.A., Kharlamov V.I., Akimova E.F. Simultaneous phosphatizing of steel, galvanized

- steel, and aluminium. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2009. Vol. 45. No. 7. P. 838-842. 4. M.C. Dey, B. del Amo, E. Spinelli, R. Romagnoli The assessment of a smart anticorrosive coating by the electrochemical noise technique. // *Progress in Organic Coatings*. 2013. No. 76. P. 525-532.
5. Абрашов А. А., Чамашкина Н.Н., Юрьева Г.А., Григорян Н. С., Ваграмян Т.А. Совершенствование технологии нанесения фосфатных слоев. // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2012 Т. XX. № 4. С.41-46.
- Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Akimova E.F. Improvement of Solutions for Crystalline Phosphating. // *Electroplating & Surface Treatment*. 2010. Vol. 18. No. 3. P. 48-52.
6. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Zhilenko D.Yu., Men'shikov V.V., Kolesnikov A.V. Protective ceramic nanocoatings. // *Conference Proceedings 25 th Anniversary International Conference on Metallurgy and Materials, Hotel Voronez I, Brno, Czech Republic, EU, 25-27 May 2016*, P. 1013 – 1018.
7. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Колесников А.В., Жиленко Д.Ю. Защитные керамические оксидно-титановые нанопокрyтия. // *Стекло и керамика*. 2014. № 11. С. 17-21.
- Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Kolesnikov A.V., Zhilenko D.Y. Protective ceramic titanium-oxide nanocoatings. // *Glass and Ceramics*, 2015, vol. 71. no. 11-12. pp. 392-395.
8. Hossein Eivaz Mohammadloo, Ali Asghar Sarabi, Ali Asghar Sabbagh Alvani et. al. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study. // *Surface & Coatings Technology*. 2012. No 206. P. 4132-4139.
9. I. Milosev, G. S. Frankel Review-Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium. // *Journal of The Electrochemical Society*. 2018. Vol. 165. No. 3. P. C127-C144.
10. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Zhilenko D.Yu. Titaniferous protective coatings on aluminum alloys. // *Non-ferrous Metals*. 2016. No. 11. P. 33-37.
11. Saikat Adhikaria, K.A. Unocica, Y. Zhaia, G.S. Frankela, John Zimmerman, W. Fristad. Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment. // *Electrochimica Acta*. 2011. Vol. 56. No. 4. P. 1912-1924.
12. Xi Zuoa, Wenfang Lia, Songlin Mua, Jun Dua et. al. Investigation of composition and structure for a novel Ti-Zr chemicalconversion coating on 6063 aluminum alloy. // *Progress in Organic Coatings*. No. 87. P. 61-68.
13. A.A. Abrashov, N.S. Grigoryan, T.A. Vagramyan, V.P. Meshalkin et. al. Protective Adhesive Zirconium Oxide Coatings. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016, Vol. 52. No. 7. P. 1170-1174.
14. Gusmano, G., et al., Zirconia primers for corrosion resistant coatings. *Surface & Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. No. 12. P. 5822-5828.
15. ГОСТ 9.302-88. Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля.
ГОСТ 9.302-88. Metal and non-metal inorganic coatings. Control methods.
16. Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F et al. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* Physical Electronics Division, Perkin Elmer Corporation, Eden Prairie Minnesota, 1979.
17. ASTM B117 - 11 Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus.

Сведения об авторах

Абрашов Алексей Александрович - к.т.н., доцент, кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии», РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., д.9., тел. 8(499)978-94-51, E-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Григорян Неля Сетраковна - к.х.н., доцент, E-mail: ngrig108@mail.ru

Ваграмян Тигран Ашотович - профессор, д.т.н., заведующий каф., кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии, РХТУ им. Д.И.Менделеева, тел. 8(499)978-95-42, E-mail: vagramyan@muctr.ru

Костюк Анастасия Геннадьевна - студентка

Аснис Наум Аронович - к.т.н., ведущий научный сотрудник, E-mail: asnis@mail.ru

Information about authors

Abrashov Aleksey - Associate Professor, Cand. of Sci., Dept. «Innovative materials and corrosion protection», Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miussskaya sqv. 9, tel. 8(499)978-94-51, E-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Grigoryan Nelya - Associate Professor, Cand. of Sci.; E-mail: ngrig108@mail.ru

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

Kostyuk Anastasiya - student

Asnis Naum - leading researcher, Cand. of Sci., E-mail: asnis@mail.ru

**О применении покрытия «Дакромет»
взамен гальванического цинкования**
*On the use of "Dakromet" coatings
as a substitute on Zn coatings for the
corrosion protection of fasteners*

ВОПРОС: Я производжу один монопродукт (резьбовая шпилька) и нужно найти альтернативу гальваническому цинкованию. Подойдёт ли для этой цели покрытие типа «Дакромет».

ОТВЕТ: Покрытие «Дакромет», по сути, представляет собой лакокрасочное покрытие, в котором в качестве пигмента используется хроматированный цинковый порошок или цинковые и алюминиевые хлопья. Так как содержание цинка в таком лакокрасочном покрытии не менее 80%, то многие частицы цинка имеют электрический контакт как между собой, так и с поверхностью детали. Благодаря этому контакту обуславливается электрохимический механизм защитного действия. Вместе с тем, необходимо отметить, что значительная доля защитного действия цинк-ламельных покрытий приходится на барьерный механизм защиты, как это имеет место при обычном лакокрасочном покрытии.

Покрытие наносится на предварительно подготовленную поверхность путём многократного или однократного напыления или окунания деталей в высокодисперсную суспензию цинкового порошка или смеси цинкового и алюминиевого порошков в связующем с последующим их нагревом до 240° для сушки и отверждения.

Преимущества «Дакромет»:

- отсутствие водородного охрупчивания;
- незначительное загрязнение окружающей среды;
- наличие хроматной плёнки по всей глубине;
- возможность нанесения покрытия на отдельные детали и на собранные узлы;
- высокая производительность при покрытии мелких деталей;
- стойкость к растворителям, бензину.

Недостатки «Дакромет»:

- малая толщина покрытия и относительно низкий срок защитной способности;
- возможность разрушения покрытия при свинчивании;
- отсутствие металлической связи между покрытием и основой, что объясняет недостаточную прочность сцепления.

Поскольку защитная способность цинк-ламельных покрытий существенно ниже, чем у гальванических цинковых, то такие покрытия главным образом наносят в тех случаях, когда условия эксплуатации не очень жесткие, либо в тех

случаях, когда нанесение цинкового покрытия гальваническим способом представляет существенные технологические трудности. Например, цинкование нитроцементированных саморезов, винтов, болтов и гаек.

К.т.н. Мамаев В.И.

**Составы растворов для бесцветной
пассивации цинковых покрытий**
*Compositions of solutions for colorless
passivation after zinc-plating in zincate
(alka-line) baths*

ВОПРОС: Какие составы можно применять для бесцветной пассивации цинковых покрытий, нанесённых в щелочных цинкатных электролитах?

ОТВЕТ: Бесцветные плёнки в основном используются по дизайнерским соображениям. Дело в том, что бесцветные плёнки самые тонкие и наименее коррозионно-стойкие. Они хорошо сочетаются с блестящими цинковыми покрытиями и применяются только для лёгких условий эксплуатации. Бесцветная пассивация блестящего цинкового покрытия делает цинковые покрытия похожими на хромовые покрытия. Бесцветная пассивация имеет три недостатка:

- более низкая защитная способность, чем у радужной;
- более низкая твердость, чем у радужной.
- трудность контроля, т.к. плёнку не видно;

На цинковых покрытиях бесцветные плёнки можно получить в растворах, как на основе шестивалентного хрома – хроматные плёнки, так и на основе трёхвалентного хрома – хромитные плёнки.

Типичный классический состав раствора на основе шестивалентного хрома для получения бесцветных хроматных плёнок приведён ниже.

CrO₃100 – 150 г/л

H₂SO₄ 8 – 12 г/л

HNO₃ 25 – 35 г/л

pH < 1

Температура 18 – 25 °С

Время обработки 3 – 10 сек.

Из-за малого времени обработки этот состав затруднительно применять в автоматических линиях.

В настоящее время для бесцветного пассивирования цинка предлагаются готовые композиции хроматирующих растворов. Одним из примеров такого раствора является раствор на основе композиции Ликонда 21. (ГОСТ 9.305-84.)

Соль Ликонда 21 40 – 50 г/л

Кислота серная 1,5 – 1,8 г/л

pH 1,9 – 2,5

Температура 15 – 30°С

Время обработки 20 – 100 сек

Соединения шестивалентного хрома, присутствующие в хроматных плёнках, весьма токсичны и являются канцерогенными. Альтернативой хроматированию в растворах шестивалентного хрома является формирование защитной плёнки на цинке в растворах на основе соединений Cr(III) – хромитов.

В растворах трёхвалентного хрома образуются плёнки, в которых Cr(III) находится в виде стабильных комплексов. Такие плёнки называются хромитные.

Растворы для хромирования включают в себя неорганические соли трёхвалентного хрома, кобальта и некоторых других тяжёлых металлов, например, циркония, ванадия, подкисленные азотной, фосфорной или другими кислотами, а также соли, улучшающие технологические свойства растворов.

В отличие от традиционных хроматных плёнок, хромитные плёнки после термического воздействия не теряют коррозионную стойкость. Современные хромитные конверсионные плёнки могут иметь также различный цвет и не уступают по коррозионной стойкости хроматным плёнкам.

К существенным недостаткам хромитных плёнок следует отнести отсутствие эффекта самозалечивания, поэтому на покрытиях с хромитными плёнками быстрее появляется «белая» коррозия.

Для повышения коррозионной стойкости применяют дополнительную защиту хромитных плёнок в виде органических или неорганических плёнок в «top-coat» (верхнее, наружное покрытие) или уплотняющих составов «sealer» (запечатывать, скреплять), которые наносятся как финишное покрытие.

Последнее поколение хромитных плёнок отличается тем, что благодаря введению в хромирующий состав нано-частиц кремния удалось получить уникальные свойства хромитных плёнок. Нано-частицы в процессе хромирования включаются в состав плёнки и формируют на её поверхности тончайший слой (своего рода «top-coat»). Такие плёнки обладают эффектом самозалечивания и обладают коррозионной стойкостью более 300 часов до появления белой коррозии (при появлении на поверхности хромитной плёнки повреждений нано-частицы заполняют дефект, изолируя повреждённые участки от воздействия агрессивной среды).

Для получения хромитных пассивных плёнок используются исключительно готовые композиции. В настоящее время практически все фирмы, занимающиеся производством и реализацией химикатов для гальваники, выпускают и продают такие

композиции. Наверное, было бы неправильным рекомендовать композиции каких либо конкретных фирм. В интернете вы легко можете найти разработчиков и производителей таких композиций. При покупке композиций вам будут предложены подробные технологические инструкции с указанием технологии приготовления растворов, обработки деталей, анализа и корректировки растворов.

Несмотря на большие успехи в развитии трёхвалентных конверсионных плёнок не следует воспринимать хромирование как равнозначную во всех отношениях замену традиционному процессу шестивалентному хроматированию.

В заключение необходимо отметить, что на цинковых покрытиях, полученных в щелочных цинкатных электролитах, затруднительно получить совершенно бесцветные пассивные плёнки. Плёнки получаются с лёгкой радужностью. С целью исключения желтизны в качестве альтернативы бесцветным составам можно рекомендовать пассивацию в растворах голубой пассивации.

Кроме того, нужно иметь в виду, что красивые бесцветные плёнки получаются только на покрытиях с высокой степенью блеска. В том случае, если по какой-либо причине блеск цинкового покрытия недостаточен или на поверхности имеется грязноватая поволока, то проведение операции осветления перед пассивацией обязательно.

Осветление проводят в растворе 0,25 – 0,5% (20 – 30 г/дм³) растворе азотной кислоты.

К.т.н. Мамаев В.И.

Технологические особенности эксплуатации щелочно-тарtratного электролита меднения

Specific Features of Copper Plating Process from Alkaline Tartrate Bath

ВОПРОС: Мы производим полиграфические печатные валы. При их производстве необходимо наносить толстый слой меди от 200 до 2000 мкм на стальную основу вала. Скоростное меднение производим в сернокислем электролите меднения со специальной добавкой, но перед ним необходим адгезионный подслои 3–5 мкм. Пользуемся щелочно-тарtratным электролитом меднения, поскольку на цианидный нет разрешения. Периодически сталкиваемся с проблемами: отслоение покрытия или пассивация анодов и обеднение электролита по меди. Подскажите, как избежать таких проблем?

ОТВЕТ: Действительно, щелочно-тарtratный электролит меднения в некоторых случаях может заменить цианидный электролит, напри-

мер при меднении стальных изделий. Константа устойчивости щелочно-тарtratного комплекса $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{Tart}^{2-}$ может достигать приблизительно 10^{21} , что сопоставимо с цианидным комплексом $\text{Cu}(\text{CN})_2^{2-}$ (10^{24}). При таких значениях констант устойчивости контактного обмена меди в растворе со сталью практически не происходит (в отличие от сильно кислого сульфатного электролита), что и определяет хорошее сцепление покрытия медью с основой. Примерный состав щелочно-тарtratного электролита меднения следующий (г/л):

медь сернокислая пятиводная – 30–60
сегнетова соль (калий-натрий виннокислый четырехводный) – 90–150
едкий натр – 50–100.

В рецептуре наблюдается существенный разброс концентраций компонентов, а ведь именно их соотношение определяет эксплуатационные свойства электролита. В первую очередь необходимо поддерживать соотношение меди в растворе и тарtratа приблизительно 1:1 по молям (как в комплексе) плюс избыток свободного лиганда 50–100%. Таким образом, при содержании сернокислой меди 50 г/л (0,2М) сегнетовой соли необходимо примерно 100–110 г/л. Вами указаны две проблемы – отслоение и пассивация анодов. С точки зрения улуч-

шения адгезии покрытия выгодно поддерживать высокое содержание щелочи (при каком-то конкретном содержании сегнетовой соли) – чем выше щелочность, тем устойчивее комплекс. Однако при существенном превышении содержания щелочи будет наблюдаться пассивность анодов (как и в цианидном электролите) – аноды не растворяются и медь расходуется из электролита. Таким образом, необходимо стараться выдерживать молярное соотношение меди, сегнетовой соли и щелочи близкое к 1:1:2 (см. состав комплекса). При этом необходим небольшой избыток свободной сегнетовой соли и щелочи тоже. Тогда получаем оптимальный состав электролита следующий (г/л):

медь сернокислая пятиводная – 45–55
сегнетова соль (калий-натрий виннокислый четырехводный) – 100–110
едкий натр – 50–60.

Одной из проблем является точность химического анализа электролита, особенно на содержание сегнетовой соли, однако, если освоить методики и поддерживать состав в указанных пределах, то не должно наблюдаться отслоений и аноды должны нормально растворяться.

К.т.н. Смирнов К.Н.



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



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.exposcoating.ru

3. "**Термообработка - 2018**" **2-4 октября 2018 г.**, Москва, Экспоцентр, Павильон 7, залы 1-2; info@htexporus.ru

ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЛЬВАНИКИ НАСОСЫ ФИЛЬТРЫ НАГРЕВАТЕЛИ МЕШАЛКИ

The advertisement displays six pieces of industrial equipment against a green background with a hexagonal pattern and chemical symbols (H, CH, OH, N(CH)). The equipment includes: a blue and white vertical pump; a white cylindrical filter unit; a blue and white immersion heater; a blue and white stirrer; a red and black horizontal pump; and a white and grey mechanical stirrer.

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



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.

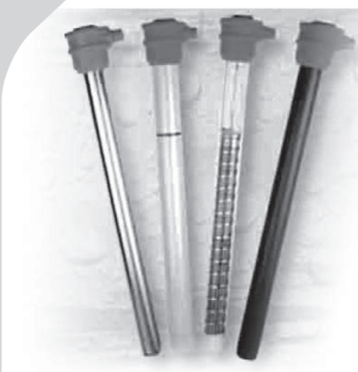


- **AURUNA®** - электролиты золочения для нанесения декоративных и функциональных покрытий. Серия AURUNA® включает следующие процессы: гальваническое, иммерсионное золочение, прямое нанесение золота на нержавеющую сталь, электролитическое золочение.
- **ARGUNA®** - разработаны и производится целый ряд 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 компаний, в том числе:



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



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

Предприятие «РАДАН» (ООО)

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

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

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

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

Предприятие «РАДАН» является инжиниринговой компанией и более 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, драг-металлов и их сплавов, многослойные и композиционные покрытия, а также нанесения оксидных, хроматных и фосфатных покрытий на металлы и сплавы.

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

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

Мастер-класс: обучение работе на ячейке Хулла.

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

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля.

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

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

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

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

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

Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации

СРОКИ ПРОВЕДЕНИЯ И УСЛОВИЯ УЧАСТИЯ В 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» 2018/1; каталог стран СНГ 2018/1; Каталог Украины 2018/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2018/1.

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. Главный редактор **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. 31)

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. 34)

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. 34)

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. 52)

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

НАВИКОМ (стр. 29)

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. 28)

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. 35)

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

Компания "СОНИС" (стр. 33)

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. 26)

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. 27)

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. 30)

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. 32)

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. 54)

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

ТД "Элма" (стр. 53)

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 № 172. Тираж 700 экз.

Отпечатано в типографии "БЭСТ-принт"
107113,г. Москва, Сокольническая пл.,
д.4А, пом. IV, комн. 11

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+