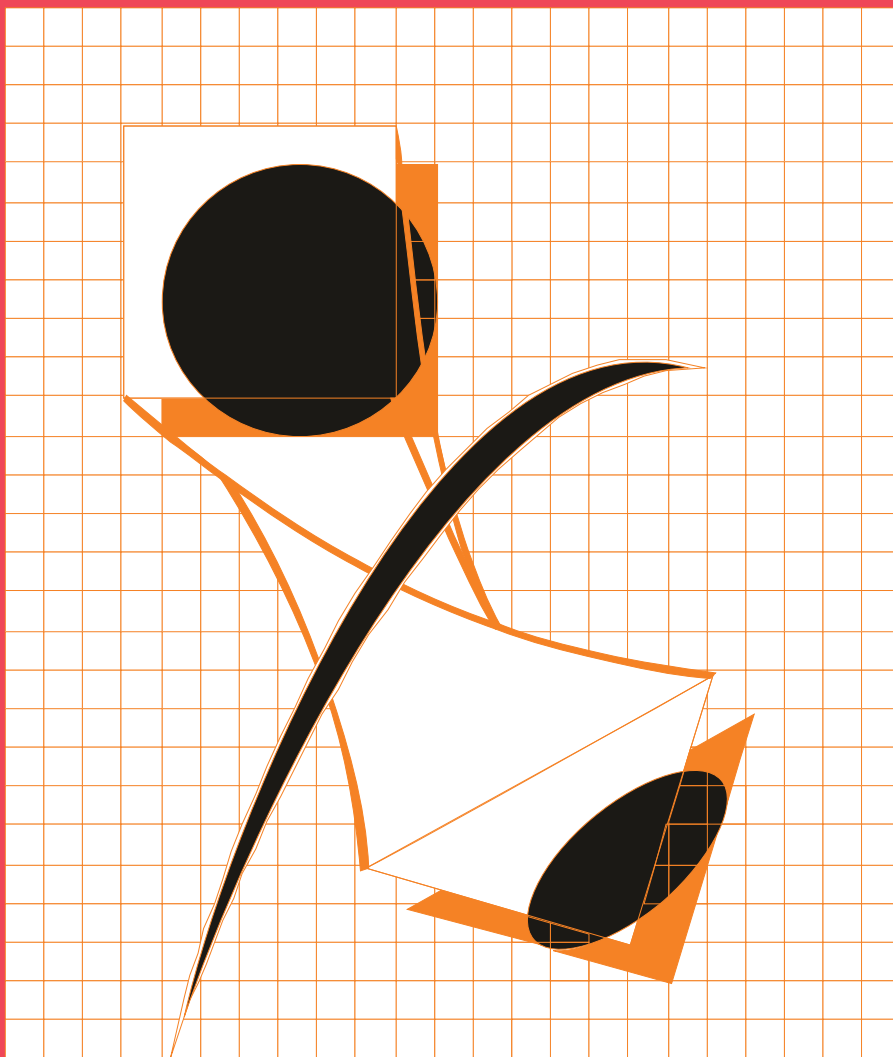


ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



Наука
Экология
Технология
Оборудование
Печатные платы
Образование

Science
Environments
Processes
Equipment
PC boards
Training

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.

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.

№ 2

2018 год

том XXVI

Содержание

<i>Электро- осаждение металлов и сплавов</i>	Успехи гальванотехники Обзор мировой специальной литературы за 2016-2017 годы Елинек Т.В. 4
	Пути решения проблемы замены кадмиевого покрытия Виноградов С.С., Никифоров А.А., Дёмин С.А. 13
	Электроосаждение и физико-механические свойства композиционных покрытий на основе хрома с различными модификациями углерода Графушин Р.В., Винокуров Е.Г., Махина В.С., Бурухина Т.Ф. 26
<i>Вопросы теории</i>	Применение электромембранных процессов для стабилизации и регулирования состава растворов в электролизерах Кругликов С.С. 41
<i>Экология и ресурсосбережение</i>	Исследование оксидных электродов на основе TiO_2, RuO_2 и SnO_2 для процессов электрофлотации Новиков В.Т., Колесников А.В., Исаев М.К., Гончарова Л.А. 50
	Некоторые вопросы экологии гальванического производства Перельгин Ю.П. 57
<i>Ответы на вопросы читателей</i>	О нормах расхода компонентов на процессы цинкования и никелирования 62
	Методика определения концентрации хлорид-ионов в сернокислом электролите анодирования 64
	О нанесении эмали ЭП-140 на поверхность алюминиевой детали с покрытием Ан.Окс.ч 64
	Причина возникновения наростов на поверхности детали в процессе твердого анодирования 64
<i>Информация</i>	Курсы повышения квалификации 66-67
	Выставки, конференции, семинары 65

**ELECTROPLATING & SURFACE
TREATMENT***Published since 1992***№ 2****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
	Possible Ways for the Replacement of Cadmium Coatings	
	<i>Vinogradov S.S., Nikiforov A.A., Demin S.A.</i>	13
	Electrodeposition and physic-mechanical properties of composite coatings based on chrome with various carbon modifications	
	<i>Grafushin R. V., Vinokurov E.G., Makhina V.S., Burukhina T.F.</i>	26
<i>Problems of theory</i>	Application of Electromembrane Processes for the Stabilization and Control of Process Solutions in Electrolytic Cells	
	<i>Kruglikov S.S.</i>	41
<i>Environment and Resources Saving</i>	The study of oxide electrodes based on TiO₂, RuO₂ and SnO₂ used in electroflotation	
	<i>Novikov V.T., Kolesnikov A. V., Isaev M.K., Goncharova L.A.</i>	50
	Some Environmental Problems in Electroplating Industry	
	<i>Perelygin Yu. P.</i>	57
<i>Answers for reader questions</i>	Consumption of chemicals in Zn and Ni plating processes	62
	The method for determining the concentration of chloride ions in sulfuric acid electrolyte anodizing	64
	On the application of EP-140 enamel on Al parts having An.Ox.ch coating	64
	Reasons for the formation of surface defects during hard anodizing	64
<i>Information</i>	On the training courses for plating engineers	66-67
	Congressess, Conferences, Meetings	65

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.

8. Другие методы обработки
поверхности

8.1. Конверсионные покрытия

Вид фосфатирования, как предварительная обработка, выбирается селективно в зависимости от последующего лакирования [32]. Пассивирование в растворах шестивалентного хрома заменяют анодной обработкой в растворе гидроксида кальция [187].

8.2. Нанесение металлических
покрытий в расплаве и напылением

Добавка свинца повышает коррозионную стойкость цинковых покрытий методом горячего цинкования [155, 192]. Твердость напыленных WC-Co-слоев, содержащих 12-17% кобальта, возрастает с повышением концентрации кобальта [103]. Ваку-

умным напылением (Jet Vapour Deposition) получают равномерные покрытия на стальной ленте [355].

8.3. Органические покрытия

Протекание определенных процессов погружного лакирования лучше всего оптимизировать предварительным моделированием, как например пленочное покрытие на всплывающих деталях или влияние скопления воздушных пузырей [81]. Новые результаты исследований указывают на взаимосвязь между свойствами поверхности материала и равномерностью распределения пигментов в лаке [86, 117]. Работы [15, 83, 87] посвящены выяснению связей между способом и свойствами процесса „Effekt-Pulvern“, в котором создаются индивидуальные поверхности с учетом пожеланий/требований заказчика и особенностей металла подложки. Процессы, происхо-

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

дящие на дне гальванованны, влияют на качество покрытия [183]. Разработан новый метод лакирования внутренних поверхностей металлических консервных банок [242], изучается функция слоев лака на шурупах [390], а также уменьшение количества цинкового пигмента в лаке для ограничения его попадания в сточные воды [408].

Сокращение избытков распыляемого лака (с 50 до 20%) достигается использованием высокооборотных распылителей [82] и их улавливание картонными коробками [17]. Избежание этих излишков лака является в настоящее время важнейшим критерием при лакировании кузовов машин, в то время, как раньше решающую роль играл быстросохнущий лак [152]. Избыток распыляемого лака в кабинах распределяется в соответствии с размерами капель, их количеством и транспортировкой [164, 264]. Соответствующей переработкой можно снимать избыток распыляемого лака в виде пленки [373].

Покрытия, отвечающие особо высоким требованиям, получают в новом процессе "Pulver in Pulver", в котором на изделие наносится слой порошка, затем слой лака и, только после этого, проводится совместная сушка двух слоев [18] и за счет их упрочнения нанопорошками [31], в случае необходимости учитывать особенности процессов, например сушки, принимать индивидуальные решения [84, 119, 243, 278, 315, 379, 413, 414]. Для двухсторонней обработки больших складских емкостей разработана новая установка горячего напыления [85, 218, 264]. В торговле имеются пленки с лаковым слоем для нанесения временных лаковых покрытий [39], для ознакомления с ручным управлением безвоздушного распыления применяют обучающие симуляторы [40]. Лакирование углепластиковых корпусов гоночных машин требует сегодня нетрадиционных способов [83], автоматические лакировальные установки позволяют программировать виртуально, не останавливая производство [378].

Предупреждение повреждений лака при транспортировке или частями самих устройств (стержнями, ручками, заклепками и т. д.) дешевле, чем работа по исправлению брака [16]. Локальные повреждения лака на полипропиленовой поверхности объясняют наличием аддитивов самого полимера [206], появление пузырей при лакировании может быть связано с наличием пустот в материале [239], различный вид – на разброс в длинах волн подложки [240], отслоение – недостаточной предварительной подготовкой [244, 279, 316], стабилизация цвета учитывается специальным процессом [412]. Одной из причин появления структур на лаковом покрытии является его недостаточная текучесть [372].

При снятии вихревым током лак не сгорает, превращается в мягкую пленку, легко удаляемую

щеткой [41, 262, 411]. Резко возросло применение вихревых токов после запрета дихлорметана, а затем и метилпирролидона для снятия лака [186]. Можно также указать и на применение лазера для снятия лаковых покрытий [267].

8.4. Эмалирование

Для предотвращения электростатического заряда верхний эмалевый слой смесительных емкостей делают электропроводным, добавляя специальный порошок [58]. Практически все виды стали могут быть хорошо эмалированы, если они предварительно деформированы [102, 112]. Составляется список запрещенных в настоящее время в эмалировании токсичных металлов [111], также запрещенных при контакте с продуктами [101].

8.5. Физические способы обработки поверхности, покрытия (вакуум, плазма PVD-CVD), лазерная обработка

Все возрастающее количество исследовательских институтов заняты изучением применения плазменного способа в технике обработки поверхности [154]. Нанесенные плазмой слои диоксида кремния делают бутылки из искусственных материалов непроницаемыми [3] и улучшают адгезию покрытий [214], при этом свойства плазма-полимерных слоев зависят от применяемого давления [33, 339]. Для улучшения трибологических свойств высоко нагруженных слоев имеется модифицированный DLC-способ (Diamond-like-Carbon) [59, 392].

Лазерной термообработкой улучшают деформируемость щелевидных профилей [291, 326]. Имеется PVD-способ нанесения покрытий на неплетачиваемые пластинки [389].

9. Контроль качества

Текущее улучшение и оценка контроля являются предпосылкой возрастающего качества [321]. Поэтому современные лаборатории качества все больше ориентируются на сравнение результатов исследований [124, 277]. При титровании все чаще используют гравиметрические и объемные методы [181], световым микроскопом возможны различные исследования [245]. Кавитационным тестом измеряют адгезию оксидного слоя на алюминии [255, 325], толщина напыленных слоев (например в цилиндре) измеряется изменением температуры в покрытии [182, 382, 82, 426]. При этом покрытие сначала нагревается, а затем изменение температуры поверхности регистрируется инфракрасным датчиком. Изменение температуры происходит тем быстрее, чем меньше толщина покрытия.

Контроль уровня глянца лакированных автомобильных кузовов измеряется дефектоскопом, изображенном на рисунке [425, 381]. Для быстрого контроля сантехнического материала имеются соответствующие эталоны [427].

Чистоту поверхности контролируют инфракрасной спектроскопией [97, 122] и электронными лучами, вызывающими ультрафиолетовое свечение на поверхности меди [332]. Исследуемые наночастицы разделяют по крупности последовательным анализом (Fluss-Analyse) [89], часто выражаемым в виде схемы или таблицы. Поверхности характеризуются измерением различных краевых углов смачивания [247, 248, 280, 281, 282, 319, 320].

Эффективной проверке "чистых помещений" способствуют ускоренные микробиологические испытательные методики [251, 285, 322]. Успеху способствует лучшее наблюдение за процессами [249, 250, 371, 374]. Эндоскопом исследуют волокнистые материалы [253, 254, 287, 324], эластичность лаковых слоев - маятником [217].

Имеется новый прибор для измерения онлайн толщины химически осажденных металлических покрытий [121] и соответствующий способ [183, 253, 283, 318]. Шероховатость поверхности измеряется бесконтактно световым лучом, заменяя при этом другие методы [208]. Для европейской маркировки "СЕ" товаров существует специальный вопросник [252, 286, 323]. В сравнительных испытаниях подтвержден статус аккредитованной лаборатории коррозионных испытаний [176, 202, 383]. Исследуют коррозионное поведение трубопровода для перекачки сланцевого газа [177, 203], в качестве ингибитора коррозии нефтяного трубопровода проверяется экстракт листьев оливкового дерева [421, 377].

К контролю качества относится также подготовка промывной и производственной воды для гальванического производства [19]. Благодаря автоматизации и взаимосвязям всех участков технологического производства согласно программе "Индустрия 4,0" возможно своевременно и во всех системах одновременно провести необходимые мероприятия [2, 88, 376]. Наличие органических пленок в промывных водах контролируют специально разработанным реагентом [256, 290, 328].

10. Окружающая среда, сточные воды, пыле-газоудаление, переработка вторичного сырья

Содержащие комплексобразователи промывные воды гальванического процесса цинк-никель дешевле обрабатывать вакуумной дистилляцией [46]. К обучению технике безопасности при водоподготовке нельзя относиться пренебрежи-

тельно [132]. Проводят исследования наночастиц серебра в сточных водах от промывки текстильных изделий [207], найдены новые ингибиторы против заражения бактериями [246]. Описаны электрофлотация [258], фильтрация [259], и другие способы [429, 415] водоочистки. Показано, как сильно могут повлиять изменения в предварительной обработке на водоподготовку [385].

Европейским законодательством предписана вторичная переработка всех материалов, включая металлы покрытий [44], важнейшей частью которой является обработка поверхности [289, 428]. Имеется способ полной вторичной переработки никелевого электролита [43]. При извлечении алюминия из отходов экономится до 95% энергии по сравнению с его получением из рудного сырья [45]. Извлекаемые из печатных плат благородные металлы разделяются гидрометаллургическим способом [123]. Измельченный алюминиевый лом испаряют на ленте лазером и анализируют спектральным методом [125], железосодержащие материалы в масле улавливают магнитами [126]. Сравняются замкнутые системы с Cr(VI) и Cr(III) [375].

11. Коррозия и защита от коррозии

Оптимизирование строительной техники, к примеру, наличие отапливаемого пола в домах, уменьшает образование конденсата и, в связи с этим, коррозию металлических конструкций [37], появление ржавой воды объясняется электрохимической коррозией трубопровода и может быть предотвращено его изолированием [38].

Детали для морского транспорта должны быть покрыты нерастворимым в воде лаком [78, 79], имеются новые данные о влиянии блуждающих токов в трубопроводах [79, 80]. Предотвращают коррозию стальных конструкций в печах сжигания бурого угля использованием нового способа с подачей кислорода (Oxyful-Verfahren) и наличием алюминий-оксидной пленки; этот способ, кроме возможности получения высоких температур, позволяет также резко сократить выброс CO₂ в атмосферу [98, 370]. Электролитические покрытия с наноразмерными частицами оксида вольфрама защищают поверхности от зарастания биологическими продуктами [112, 288].

Сварочные газы при работе с медь- и цинксодержащими деталями являются вредными для здоровья [62]. При лакировании алюминиевых кузовов возможно образование нитевидной коррозии [406]. Стали, для проверки их работоспособности в бетоне, выбирают на основе их коррозионной стойкости с учетом предшествующей информации о коррозионно-стойких сортах [407].

Литература

References

1. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)5, S. 6-10
2. PfatT, E.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)5, S. 15
3. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)5, S. 1-13
4. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)5, S. 14
5. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)5, S. 15-17
6. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)5, S. 42-13
7. Kudrnatsch, D.: Stahl und Eisen 135(2016)6, S. 83-86
8. Unruh, J.: Galvanotechnik 107(2016)7, S. 1366-1368
9. Weiss, D. G.: PLUS 18(2016)7, S. 1368-1370
10. Edelmann, M.: Bulletin SEV/VSE (2016)7, S. 28-30
11. Henfling, B. et al.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)5, S. 28-31
12. McWiggin, P.: PLUS 18(2016)7, S. 13356-1361
13. Rahn, A.: PLUS 18(2016)7, S. 1362-1365
14. Anon.: Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)5, S. 32-33
15. Den Hertog, J. et al.: besser lackieren 18(2016)11, S. 8
16. Reichensperger, K.: PLUS 18(2016)12, S. 9
17. Jablonski, M.: besser lackieren 18(2016)2, S. 20
18. Schmidt, S. et al.: JOT 57(2016)7, S. 40-41
19. Bäßler, C et al.: Galvanotechnik 107(2016)7, S. 1472-1480
20. Treptow, S. et al.: JOT 57(2016)8, S. 42-47
21. Felix, C: products finishing 80(2016)11, S. 30-31
22. Kanegsberg, B. et al.: products finishing 80(2016)5, S. 36-37
23. Gray, D.: products finishing 80(2016)11, S. 26-28
24. Sieb. R. et al.: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 27/67(2016)3, S. 144-152
25. Böttger-Hiller, F. et al.: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 26/67(2016)3, S. 153-156
26. Blumenstengel, C: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016) 7-8, S. 10-15
27. Kinast, J. et al.: Galvanotechnik 107(2016)8, S. 2546-1550
28. Schulz, D.: products finishing 80(2016)11, S. 20-23
29. Ploof, L.: products finishing 80(2016)11, S. 14-17
30. Radlmayer, K. M. et al.: lightweight design 9(2016)5, S. 16-24
31. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)7-8, S. 22
32. Distler, T.: besser lackieren 18(2016)13, S. 9
33. Hegemann, D.: Galvanotechnik 107(2016)8, S. 1678-1682
34. Lugauer, F. P. et al.: Schweissen und Schneiden 67(2015)7, S. 412-418
35. Anon.: JOT 57(2016)8, S. 42
36. Atar, D. et al.: PLUS 18(2016)8, S. 1560-1568
37. Ferk, H.: metallbau (2016)7-8, S. 12-15
38. Guo, Z. J. et al.: Materials Science & Engineering Technology Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 2016, 7, S. 665-670
39. Warta, H.: besser lackieren 18(2016)11, S. 12
40. Anon.: JOT 57(2016)8, S. 50-51
41. Bauer, H.: JOT 57(2016)8, S. 64-65
42. Jochem, R.: Futur 18(2016)2, S. 8-9
43. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)15, S. 26-27
44. von Schaik, A. et al.: Erzmetall World of Metallurgy 68(2016)4, S.201-216
45. Reuther, T.: Aluminium 92(2015)7, S. 24-25
46. Demarez, P.: Galvanotechnik 107(2016)8, S. 1706-1708
47. Vieweger, U.: Galvanotechnik 107(2016)8, S. 3559-2567
48. Roscher, E.: Schweissen und Schneiden 67(2015)7, S. 406-411
49. Mühleisen, M.: besser lackieren 18(2016)13, S. 1-3
50. Wendler, B. et al.: Stahl und Eisen 136(2016)9, S. 55-60
51. Koblenzer, G.: JOT 57(2016)9, S. 74-76
52. Beljajev, W. N. et al.: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 26/67(2016)3, S. 138-141
53. Leimbach, M. et al.: Galvanotechnik 107(2016)9, S. 1818-1824
54. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)9, S. 10-11, 56-57
55. Donner, G. et al.: Galvanotechnik 107(2016)9, S. 1808-1817
56. Richmann, H. et al.: Galvanotechnik 107(2016)8, S. 1552-1555
57. Ploof, L.: products finishing 80(2016)11, S. 14-17
58. Reinemuth, L.: email 64(2016)4, S. 50-56
59. Jacobs, R.: Galvanotechnik 107(2016)8, S. 1683-1686
60. Habashi, E.: Metall 70(2016)9, S. 343-350
61. Köster, M. et al.: JOT 57(2016)8, S. 54-57
62. Brand, P. et al.: Schweissen und Schneiden 67(2015)7, S. 420-423
63. Hellmuth, M.: JOT 57(2016)8, S. 48-49
64. Anon.: Futur 18(2016)2, S. 4-5
65. Chemnitz, M.: Futur 18(2016)2, S. 6-7
66. Oertwig, H.: Futur 18(2016)2, S. 10-11
67. Unruh, J.: Galvanotechnik 107(2016)8, S. 1559-1567

68. Zimmer, M.-M.: Galvanotechnik 107(2016)8, S. 1622-1623
69. Behrens, R. et al: Arbeitssicherheit 4.0 Sonderausgabe 2016/2017, S. 15-17
70. Unruh, J: Galvanotechnik 107(2016)9, S. 1826-1832
71. Köppl, J.: PLUS 18(2016)9, S. 1056-11058
72. Rahn, H.: PLUS 18(2016)9, S. 1656-1658
73. Körbulak, I.: PLUS 18(2016)9, S. 1662-1663
74. Rahn, A.: PLUS 18(2016)9, S. 1693-1694
75. Petka, J.: mikroelektronik nachrichten 64(2016)9, S. 4
76. Nakahara, P.: PLUS 18(2016)9, S. 1695-1706
77. Rahn, A.: PLUS 18(2016)9, S. 1729-1731
78. Hoffmann, D.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)7-8, S. 9
79. Machczynski, W. et al.: ochrona przed korozja 59(2016)8, S. 273-278
80. Jankowski, J. et al.: ochrona przed korozja 59(2016)8, S. 280-285
81. Schitko, M.: besser lackieren 18(2016)13, S. 14
82. Hilt, M. et al: besser lackieren 18(2016)13, S. 6
83. Anon: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)9, S. 12-15
84. Olsson, R. et al.: besser lackieren 18(2016)3, S. 3-5
85. Anon.: besser lackieren 18(2016)3, S. 5
86. Hilt, M. et al.: besser lackieren 18(2016)15, S. 8
87. Wittig, M.: besser lackieren 18(2016)15, S. 8
88. Jochem, R.: Futur 18(2016)2, S. 5-9
89. Kohl, Y.: GIT 60(2016)8, S. 25-27
90. Anon.: PLUS 18(2016)8, S. 1570-1571
91. Pasternak, H. et al: Schweißen und Schneiden 67(2015)08, S. 4990-4998
92. Anon.: Schweißen und Schneiden 67(2015)09, S. 612
93. Flämmich, M.: JOT 57(2016)11, S. 38-39
94. Anon.: Metall 70(2016)1-2, S. 24-27
95. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)9, S. 58-59
96. Anon.: Aluminium 92(2016)10, S. 77-79
97. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)9, S. 64
98. Schulz, W. et al: Galvanotechnik 107(2016)9, S. 1900-1903
99. Anon.: Metall 70(2016)9, S. 324-326
100. Renz, K.: JOT 57(2016)9, S. 30-32
101. Lips, K.: email 64(2016)5, S. 66-72
102. Quanshe Sun; Chun Ku.: email 64(2016)5, S. 73-76
103. Olbrycht, A. et al: inzynieria powierzchni (2016)3, S. 45-53
104. Wegener, K. et al.: SMM 117(2016)23, S. 188-194
105. Reusche, U: Stahl und Eisen 135(2016)8, S. 70-72
106. Baumann, M.: besser lackieren 18(2016)14, S. 2
107. Schuster, M.: traffic 2016,2, S. 32-33
108. Zimmer, M. M.: Galvanotechnik 107(2016)9, S. 1860-1862
109. Buddenberg, T. et al: Stahl und Eisen 135(2016)9, S. 61-66
110. Schrübbers, H.: besser lackieren 18(2016)3, S. 8
111. Körbulak, I.: Galvanotechnik 107(2016)11, S. 2264-2266
112. Anon.: PLUS 18(2016)11, S. 2163-2166
113. Atar, D.: PLUS 18(2016)11, S. 2111-2114
114. Friedrichkeit, H. J.: PLUS 18(2016)11, S. 2127-2129
115. Dohle, R. et al: PLUS 18(2016) 11, S. 2194-2200
116. Tesler, A. B. et al.: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 26/67 (2016)4, S. 220-226 [117] Hilt, M. et al.: besser lackieren 18(2016)17, S. 6
118. Wilhelm, A.: besser lackieren 18(2016)17, S. 3
119. Oberender, A. et al.: besser lackieren 18(2016)17, S. 2
120. Münch, M. et al.: JOT 57(2016)11, S. 56-58
121. Giebler, E.: Galvanotechnik 107(2016)11, S. 2214-2223
122. Worsch, C et al: JOT 57(2016)11, S. 59-61
123. Takacova, Z. et al.: Metall 70(2016)10, S. 403-407
124. Zupancic, K.: GIT 60(2016)10, S. 34-38
125. Anon.: Aluminium 92(2016)10, S. 62-65
126. Heinrich, M. et al.: Galvanotechnik 107(2016)11, S. 2354-2364
127. Krüger, H. et al.: Metall 70(2016)11, S. 415-417
128. Jacob, S. M.: Galvanotechnik 107(2016)11, S. 2268-2273
129. Buchter, E.: Erzmetall World of Metallurgy 6(2016)6, S. 338-340
130. Felix, C: products finishing 81(2016)2, S. 24-27
131. Felix, C: products finishing 81(2016)2, S. 28-29
132. Osuchowska, E. et al.: inzynieria powierzchni (2016)3, S. 3-7
133. Koll, T. et al.: Stahl und Eisen 136(2016)10, S. 53-57
134. Anon.: Metall 70(2016)10, S. 380
135. Dahlye, E. et al: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 26/67 (2016)4, S. 212-217
136. Zimmer, M. M.: Galvanotechnik 107(2016)11, S. 2273-2274
137. Vieweger, U: Galvanotechnik 107(2016)12, S. 2462-2473
138. Anon.: JOT 57(2016)12, S. 36-38
139. Glück, K.: Oberflächen Polysurfaces 57(2016)5, S. 17-19
140. Anon.: JOT 57(2016)12, S. 48-49
141. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 57(2016)5, S. 20
142. Mück, W: Oberflächen Polysurfaces 57(2016)5, S. 25-27
143. Fröhlich, J. et al: Galvanotechnik 107(2016)12, S. 2455-2451

144. Kunz, U.: Oberflächen Polysurfaces 57(2016)6, S. 16-17
145. Feldstein.M.D.: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 26/67 (2016)4, S. 204-210
146. Reski, H.: Metall 70(2016)11, S. 465-467
147. Rehfeld, N.: besser lackieren 18(2016)15, S. 5
148. Cira, M. et al.: Galvanotechnik 107(2016)9, S. 1790-1806
149. Beifuss, U.: besser lackieren 18(2016)15, S. 16
150. Svejda, P.: JOT 57(2016)9, S. 20-25
151. Gorelov, S.M. et al.: Fizikochimia powerchnosti i zaschtschita materialov 52(2016)4, S. 386-390
152. Minko, P.: JOT 57(2016)9, S. 26-23
153. Prosek.T.: Galvanotechnik 107(2016)12, S. 2424-2435
154. Fenker. M.: Galvanotechnik 107(2016)12, S. 2548-2549
155. Kania, H. et al.: ochrona przed korozja 59(2016)10, S. 386-371
156. Vollrath, K.: Metall 70(2016)12, S. 509-511
157. Nestler, D. et al.: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 47 (2016)11,S. 1121-1131 [158] Schürmann, J. Petal.: lightweightdesign (2016)11, S. 10-14
159. Bromberger, M.: lightweightdesign (2016)11, S. 16-20
160. Dufner, E.: lightweightdesign (2016)11, S. 22-27
161. Wille, M. et al.: Galvanotechnik 107(2016)11, S. 2228-2230
162. Anon: Bänder Bleche Rohre 57(2016)7, S. 30-31
163. Pennigton, T.: products finishing 81(2016)1, S. 16-21
164. Hilt, M. et al.: besser lackieren 18(2016)8, S. 6
165. Unruh, J.: Galvanotechnik 107(2016)11, S. 2241-2252
166. Schwarz, J.: JOT 57(2016)11, S. 40-43
167. Berhardt, N. et al.: Galvanotechnik 107(2016)11, S. 2318-2331
168. Fassbinder, S.: Galvanotechnik 107(2016)11, S. 2324-2325
169. Kairies, K. P.: Galvanotechnik 107(2016)8, S. 1664-1669
170. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)9, S. 14-15
171. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)9, S. 20-25
172. Hasenpusch, W.: Galvanotechnik 107(2016)9, S. 1940-1949
173. Ippich, A.: PLUS 18(2016)11, S. 2220-2224
174. Geißler, U. et al.: PLUS 18(2016)11, S. 225-2231
175. Liu, Z. et al.: Metall 70(2016)11, S. 443-445
176. Zabellewicz, M. et al.: ochrona przed korozja 59(2016)9, S. 319-324
177. Banas, J. et al.: ochrona przed korozja 59(2016)10, S. 372-374
178. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 70(2016)10, S. 60
179. Schmidt, M.: besser lackieren 18(2016)18, S. 7
180. Behmer, F. et al.: besser lackieren 18(2016)18, S. 82
181. Spahn, E. et al.: Galvanotechnik 107(2016)11, S. 2224-2227
182. HieberfT. et al.: Galvanotechnik 107(2016)11, S. 2232-2240
183. Subda, J.: products finishing 81(2016)2, S. 22-25
184. Biedorf, R.: PLUS 18(2016)12, S. 2436-2443
185. Fiachwer, S. M.: Oberflächen Polysurfaces 57(2016)6, S. 20-21
186. Brandenburger, F.: JOT 57(2016)12, S. 46-17
187. Maciej, A. et al.: ochrona przed korozja 59(2016)10, S. 363-367
188. Sarhage, J.: Galvanotechnik 107(2016)12, S. 2436-2443
189. Anon.: Werkstoffe in der Fertigung 3(2016)6, S. 11
190. Anon.: Metall 70(2016)12, S. 507-508
191. Hannemann, B. et al.: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 47(2016)11, S. 1014-1021
192. Baumann, K.-R.: metallbau 2016, 12, S. 6-7
193. Pennigton, T.: products finishing 81(2016)2, S. 18-20
194. Anon.: Schweißen und Schneiden 69(2017)1-2, S. 38
195. Nestler, D. et al.: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 47 (2016)11,S. 1121-1131
196. Sellmer, D.: lightweightdesign (2016) extra November, S. 32-37
197. Lell, F. et al.: lightweightdesign (2016) extra November, S. 28-31
198. Kappe, C.: GIT 60(2016)11, S. 18-21
199. Eberle.A.: besser lackieren 18(2016)9, S. 7
200. Dohle, R. et al.: PLUS 18(2016)12, S. 2397-2403
201. Müller, N. et al.: PLUS 18(2016)12, S. 2420-2428
202. Zubiellewicz, M. et al.: ochrona przed korozja 59(2016)9, S. 319-324
203. Banas, J. et al.: ochrona przed korozja 59(2016)10, S. 372-377
204. Anon.: JOT 57(2016)9, S. 16-19
205. Kuhn, M. et al.: besser lackieren 18(2016)19, S. 3
206. Hilt, M. et al.: besser lackieren 18(2016)19, S. 6
207. Schuster, M.: GIT 60(2016)11, S. 26-29
208. Tan,Ö.: JOT 57(2016)12, S. 50-53
209. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 56(2015)3, S. 5
210. Klingel, J.-H.: PLUS 18(2016)7, S. 102-104
211. Anon.; Werkstoffe in der Fertigung 4(2017) 1, S. 8
212. Anon: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 292-294

213. Anon: Werkstoffe in der Fertigung 4(2017)1, S. 22-23
214. Melamies, I. E.: JOT 57(2016)12, S. 42-44
215. Djukanovich, G.: Aluminium 92(2016)12, S. 20-21
216. Anon.: SMM 118(2017)1-2, S. 56-59
217. Anon: oppervlaktetechnieken 60(2016)11, S. 16-17
218. Anon.: JOT 57(2017)2, S. 14-17
219. Buchbach, S.: JOT 57(2017)2, S. 36-29
220. Mayer, J.: MOMagazin für Oberflächentechnik 70(2016)12, S. 32-34
221. Franke, V: JOT 57(2017)2, S. 48-49
222. Pfaffeneder-Kmen, M. et al: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 248-252
223. Poschmann, H.: PLUS 18(2016)2, S. 336-344
224. Anon.: JOT 57(2017)2, S. 10-13
225. Heermann, J.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 278-281
226. Zimmer, M. M: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 282-283
227. Utikal, R.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 284-286
228. Anon.: besser lackieren 19(2017)1, S. 5
229. Niedermair, R: Aluminium 93(2017)1/2, S. 61-65
230. Bergmann, H.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 260-267
231. Fassbinder, S.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 340-344
232. Gitis, A. et al Galvanotechnik 108(2017)2, S. 345-348
233. Friedrichkeit, H. J.: PLUS 19(2017)2, S. 265-268
234. Biedorf, R.: PLUS 19(2017)2, S. 355-362
235. Anon.: SMM 117(2016)25/26, S. 14-17
236. Gandia, R.: PLUS 19(2017)2, S. 243-247
237. Kurisu, W: PLUS 19(2017)2, S. 248-254
238. Sahl, R: PLUS 19(2017)2, S. 243-247
239. Dopheide, N.: besser lackieren 18(2016)9, S. 9
240. Haasd, M.: besser lackieren 18(2016)21, S. 2
241. Hilt, M. et al.: besser lackieren 18(2016)21, S. 6
242. Hilt, M. et al.: besser lackieren 18(2016)20, S. 6
243. Hilt, M. et al.: besser lackieren 19(2017)1, S. 6
244. Timmermann, E.-H.: JOT 57(2017)2, S. 38-41
245. Lindemann, P. et al: messtec drives automation 24(2016)11, S. 82-84
246. Maliszewska, I. et al: ochrona przed korozja 59(2016)9, S. 325-329
247. Thomsen, E: GIT 61(2017)1, S. 18-19
248. Schimmele, J. et al: GIT 61(2017)1, S. 20-22
249. Lindner, C et al.: Stahl und Eisen 137(2017)1, S. 29-37
250. Hoffmann, D. et al: besser lackieren 19(2017)1, S. 12
251. Denoya, CI. et al: Reinraumtechnik 19(2017)12, S. 40-45
252. Anon: SMM 118(2017)1-2, S. 12-14
253. Neumann, B.: GIT 61(2017)1, S. 12-17
254. Große, C: Werkstoffe in der Fertigung 4(2017)1, S. 8
255. Erdmann, L. et al.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 356-362
256. Heinrich, S. et al.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 253-259
257. Hasenpusch, W.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 380-385
258. Kusnetzov, V. V. et al: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 24 (2016)4, S. 48-55
259. Schwarz, K.: mikroelektronik nachrichten 65(2016)9, S. 9
260. Niehuisbernd, J. et al.: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 47(2016)12, S. 1174-1182
261. Berends, W.: Aluminium 93(2017)1/2, S. 54
262. Anon.: Werkstoffe in der Fertigung 4(2017)1, S. 8
263. Anon.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 292-294
264. Anon.: JOT 57(2017)2, S. 14-17
265. Buchbach, S.: JOT 57(2017)2, S. 26-29
266. Anon.: Werkstoffe in der Fertigung 4(2017)1, S. 22-23
267. Franke, W: JOT 57(2017)2, S. 48-19
268. Pfaffeneder-Kmen, M. et al: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 248-252
269. Poschmann, H.: PLUS 19(2017)2, S. 336-344
270. Anon: JOT 57(2017)6, S. 10
271. Herrmann, J.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 278-281
272. Anon.: Weinsberger Stimme 2017
273. Utikal, R.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 284-286
274. Zimmer, M. M. Galvanotechnik 108(2017)2, S. 282-283
275. Anon.: besser lackieren 19(2017)1, S. 5
276. Gandia, R.: PLUS 19(2017)2, S. 243-247
277. Kurisu, W: PLUS 19(2017)2, S. 248-354
278. Hilt, M. et al: besser lackieren 19(2017)1, S. 6
279. Timmermann, E.-H.: JOT 57(2017)2, S. 38-11
280. Thomsen, R: GIT 61(2017)1, S. 18-19
281. Schimmele, L. et al: GIT 61(2017)1, S. 20-22
282. Lindner, J. et al.: Stahl und Eisen 137(2017)1, S. 29-37
283. Neumann, G.: GIT 61(2017)1, S. 12-17
284. Hoffmann, D.etal: besser lackieren 19(2017)1, S. 12
285. Denoya, CI. et al.: Reinraumtechnik 19(2017)1, S. 40-45
286. Anon.: SMM 118(2017)1-2, S. 12-14
287. Große, C: Werkstoffe in der Fertigung 4(2017)1, S. 8
288. Erdmann, I. et al.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 356-362

289. Hasenpusch, W.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 380-385
290. Heinrich, S. et al: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 253-259
291. Niehuisbernd, J. et al: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 47(2016)12, S. 1174-1181
292. Berends, W: Aluminium 93(2017)1/2, S. 54
293. Pach, J. et al: inżynieria powierzchni (2016)4, S. 14-17
294. Podolyaka, Y.: besser lackieren 19(2017)3, S. 7
295. Vollmer, A.: automobilelektronik 2017/1-2, S. 18-21
296. Brandenburger, E: JOT 57(2017)3, S. 47-49
297. Anon.: JOT 57(2017)3, S. 50-53
298. Hashimoto, F. et al: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 27/68 (2017)1, S. 12-22
299. Rochowicz, M. et al: JOT 57(2017)2, S. 58-61
300. Hoffmann, D.: besser lackieren 19(2017)4, S. 4
301. Anon.: SMM 118(2017)1-2, S. 56-59
302. Schäffer, M. et al: lightweightdesign 10(2017)1, S. 16-20
303. Münch, P. et al: lightweightdesign 10(2017)1, S. 22-26
304. Anon.: JOT 57(2017) 1, S. 36-29
305. Fassbinder, S.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 340-344
306. Bergmann, H.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 260-267
307. Gitis, A. et al: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 345-348
308. Friedrichkeit, H.-J.: PLUS 19(2017)2, S. 265-268
309. Biedorf, R.: PLUS 19(2017)2, S. 355-362
310. Makuch, A. et al.: inżynieria powierzchni (2016)4, S. 45-57
311. Markl, M. et al: Schweissen und Schneiden 69(2017)1-2, S. 30-39
312. Zeitler, J.: Galvanotechnik 108(2017)3, S. 480-486
313. Engert.T et al: Galvanotechnik 108(2017)3, S. 488-493
314. Suhl, H.: PLUS 19(2017)2, S. 243-247
315. Hilt, M. et al.: besser lackieren 19(2017)1, S. 6
316. Timmermann, E. H.: JOT 57(2017)2, S. 38-41
317. Hoffmann, D. et al: besser lackieren 19(2017)1, S. 12
318. Neumann, G.: GIT 61(2017)1, S. 12-17
319. Thomsen, E: GIT 61(2017)1, S. 18-19
320. Schimmele, L. et al: GIT 61(2017)1, S. 20-22
321. Lindner, C et al.: Stahl und Eisen 137(2017)1, S. 29-37
322. Donoya, Cl. et al.: Reinraumtechnik 19(2017)12, S. 40-45
323. Anon.: SMM 118(2017)1-2, S. 12-14
324. Große, C: Werkstoffe in der Fertigung 4(2017)1, S. 8
325. Erdmann, I. et al: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 356-362
326. Riemer. M. et al.: lightweightdesign 10(2017)1, S. 28-33
327. Hasenpusch, W: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 380-385
328. Heinrich, S. et al: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 253-259
329. Niehuisbernd, J. et al: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 47(2016)12, S. 1174-1181
330. Berends, W.: Aluminium 93(2017)1/2, S. 54
331. Seger, L. et al.: products finishing 81(2016)4, S. 15-18
332. Anon.: Metall 70(2016)3, S. 64
333. Haspel, D. M. et al.: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 27/68 (2017)1, S. 30-38
334. Schlegel, S. et al.: Metall 70(2016)3, S. 75-78
335. Kwiatowski, I. et al.: inżynieria powierzchni (2016)4, S. 16-44
336. Kozak, L. inżynieria powierzchni (2016)4, S. 18-22
337. Lennon, A. et al.: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 27/68 (2017)1, S. 24-29
338. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 72(2017)3, S. 33-35
339. Vollrath, K.: Schweissen und Schneiden 69(2017)1-2, S. 11-13
340. Bascha, A. et al.: Galvanotechnik 108(2017)3, S. 458-465
341. Volk, P. et al.: Galvanotechnik 108(2017)3, S. 466-470
342. Berman et al.: products finishing 81(2017)5, S. 36-39
343. Anon.: JOT 57(2017)3, S. 18-20
344. Wille, M. et al.: Galvanotechnik 108(2017)3, S. 498-500
345. Hilt, M. et al: besser lackieren 19(2017)3, S. 6
346. Rahn, A.: PLUS 19(2017)3, S. 479-481
347. Kirchmayer, S.: PLUS 19(2017)3, S. 529-537
348. Kurtz, O. et al.: Galvanotechnik 108(2017)3, S. 453-457
349. Kurisu, W.: PLUS 19(2017)3, S. 441-443
350. Biedorf, R.: PLUS 19(2017)3, S. 545-553
351. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 58(2017)1, S. 18-19
352. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 58(2017)1, S. 28
353. Eberrrt, T. et al: products finishing 81(2017)6, S. 14-17
354. Fels, C et al.: Special Galvanotechnik Ausgabe 57(2017) S. 19-23
355. Anon.: Stahl und Eisen 137(2017)3, S. 23
356. Anon.: Aluminium International 30(2017)3, S. 30-31
357. Schily, U: Galvanotechnik 108(2017)3, S. 453-457

358. Hensiek, J.: Betriebliche Prävention 129(2017)02, S. 54-57
359. Anon.: SMM 118(2017)5, S. 6-8
360. Prohaska, S.: Stahl und Eisen 137(2017)2, S. 67-68
361. Guckes, M.: products finishing 81(2017)4, S. 24-27
362. Heldt, F. et al.: besser lackieren 19(2017)2, S. 7
363. Zimmer, M.-M.: Galvanotechnik 108(2017)3, S. 502-504
364. Anon.: JOT 57(2017)3, S. 28-29
365. Matschke, A.: MO Magazin für Oberflächentechnik 72(2017)3, S. 38-41
366. Bergmann, H.: Galvanotechnik 108(2017)3, S. 392-394
367. Gitis.A. et al.: Galvanotechnik 108(2017)2, S. 292-294
368. Anon.: SMM 118(2017)6, S. 30-35
369. Dyck.T.: Galvanotechnik 108(2017)4, S. 660-665
370. Rohwerder, M. et al.: Stahl und Eisen 137(2017)3, S. 66
371. Носке, С. et al.: besser lackieren 19(2017)2, S. 5
372. Hilt. M. et al.: besser lackieren 19(2017)4, S. 6
373. Haas, M.: besser lackieren 19(2017)4, S. 9
374. BartI, T.: besser lackieren 19(2017)4, S. 7
375. Hauser, H.: Oberflächen Polysurfaces 58(2017)1, S. 12-15
376. Dzugaj, C: besser lackieren 19(2017)5, S. 8
377. Pustaj, G. et al.: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 47 (2016)2, S. 122-138
378. Suffel, G.: besser lackieren 19(2017)3, S. 3
379. Rödelbronn, A.: besser lackieren 19(2017)3, S. 1-4
380. Krusche, J. besser lackieren 19(2017)3, S. 12
381. Anon.: messtec drives automation 25(2017)1-2, S. 46-47
382. Reinke, N. A.: JOT 57(2017)3, S. 65-67
383. Recknagel, S.: Metall 70(2016)3, S. 79-83
384. Hasenpusch, W.: Galvanotechnik 108(2017)3, S. 582-588
385. Coombs, H.: products finishing 81(2017)5, S. 24-25
386. Gutmann, T. et al: JOT 57(2017)4, S. 60-63
387. Honig, U: besser lackieren 19(2017)5, S. 16
388. Pippig-Schmid, K.: Oberflächen Polysurfaces 58(2017)1, S. 7-11
389. Anon.: SMM 118(2017)7, S. 24-26
390. Anon.: JOT 57(2017)4, S. 48-49
391. Hoch, M.: Galvanotechnik 108(2017)4, S. 666-669
392. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 58(2017)1, S. 21-23
393. Anon.: JOT 57(2017)2, Special Obeflächentechnik, S. 12-13
394. Anon.: JOT Special Galvanotechnik, 57(2017), S. 16-18
395. Svejda, J.: JOT 57(2017)4, S. 29-33
396. Flothmann, A.: JOT 57(2017)4, S. 34-37
397. Vollrath, K.: Metall 71(2017)4, S. 136-139
398. Friedl, W. J.: Betriebliche Prävention 129(2017)04, S. 144-147
399. Anon.: Technische Rundschau 109(2017)3, S. 40-41
400. Anon.: SMM 118(2017)7, S. 20-22
401. Anon.: SMM 118(2017)7, S. 36-38
402. Bell, H. et al.: PLUS 19(2017)4, S. 697-706
403. Solmaz-Kaiser, A.: PLUS 19(2017)4, S. 714-718
404. Kallmayer, C et al: PLUS 19(2017)4, S. 728-733
405. Novotny, R.: Bulletin SEV/VSE (2016)4, S. 10-17
406. Stanford, F.: Aluminium 93(2017)4, S. 46-48
407. Linden, C: Metall 71(2017)3, S. 118-119
408. Christ, M. et al: besser lackieren 19(2017)5, S. 6
409. Anon.: JOT 57(2017)4, S. 42-43
410. Anon.: besser lackieren 19(2017)5, S. 3
411. Passauer, M. besser lackieren 19(2017)5, S. 5
412. Gelhaar, A. et al: JOT 57(2017)4, S. 50-55
413. Horber, M.: JOT 57(2017)4, S. 40-41
414. Feurer, J. et al.: besser lackieren 19(2017)5, S. 5
415. Dotterweich, T.: JOT 57(2017)2, S. 28-29
416. Bruckschen, J.: weiter vorn Das Fraunhofer Magazin (2017)1, S. 8-13
417. Weigl, E.: besser lackieren 19(2017)5, S. 1/3
418. Reis, C et al: weiter vorn Das Fraunhofer Magazin (2017)1, S. 14-16
419. Lennings, F. et al.: Erzmetall World of Metallurgy 69(2017)2, S. 92-96
420. Anon.: SMM 118(2017)7, S. 44-47
421. Pustaj, G. et al.: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 47 (2016)2, S. 122-138
422. Suffel, G.: besser lackieren 19(2017), S. 3
423. Rödelbronn, A: besser lackieren 19(2017)3, S. 1/4
424. Krusche, J. besser lackieren 19(2017)3, S. 12
425. Anon.: messtec drives automation 2(2017)1-2, S. 46-7
426. Reinke, N. A.: JOT 57(2017)3, S. 65-67
427. Recknagel, S.: Metall 71(2017)3, S. 79-81
428. Hasenpusch, W: Galvanotechnik 108(2017)3, S. 582-588
429. Coombs, H.: products finishing 81 (2017)5, S. 24-25
430. Lekka, M.: Trans. IMF 95(2017)2, S. 89
431. Anon.: Galvanotechnik 108(2017) 1, S. 113-119
432. Anon.: Technische Rundschau 109(2017)3, S. 40-41
433. Lekka, M.: Trans. IMF 95(2017)3, S. 89-92
434. Anon.: JOT 57(2017)2, S. 12-14

УДК 621.357:621.794.62

Пути решения проблемы замены кадмиевого покрытия

Виноградов С.С., Никифоров А.А., Дёмин С.А.

ФГУП «Всероссийский институт авиационных материалов», Москва

Ключевые слова: гальванотермическое покрытие; неорганическое композиционное покрытие; цинк; олово; фосфаты; алюминиевый порошок; микроструктура; механические испытания; ремонт; защитная способность.

Разработанные во ФГУП «ВИАМ» гальванотермическое толщиной 6-12 мкм и не-органическое композиционное покрытие толщиной 45-60 мкм для защиты от коррозии углеродистых сталей по защитной способности существенно превышают все известные покрытия анодного типа и впервые сравнялись с кадмиевыми покрытиями: более 8000 ч в камере соляного тумана. Гальванотермическое покрытие можно наносить на все типы стальных деталей, обрабатываемых на гальваническом оборудовании и эксплуатирующихся при температуре до 120°C как на воздухе, так и в среде масел. Неорганическое композиционное покрытие можно наносить и подвергать ремонту в «полевых» условиях на деталях со свободными размерами, эксплуатирующихся при температуре до 460° С как на воздухе, так и в среде масел. Разработанная технология удаления продуктов коррозии неорганического композиционного покрытия и стальной основы, а также местное нанесение этого покрытия позволяет восстанавливать антикоррозионное покрытие без демонтажа деталей и в «полевых» условиях, что существенно увеличивает календарный срок эксплуатации стальных деталей.

Possible Ways for the Replacement of Cadmium Coatings

Vinogradov S.S., Nikiforov A.A., Demin S.A.

Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials», Moscow

Key words: galvanothermal coating; inorganic composite coating; zinc; tin; phosphates; aluminum powder; microstructure; mechanical tests; repairing; protective ability.

Two new coatings as a replacement of cadmium have been developed and tested: 1. 3-4 successive layers of zinc and tin subjected to thermal treatment for the formation of gradual changes of the composition of the Zn-Sn alloys formed at the boundaries between the layers of these metals; 2. inorganic composite coating deposited from suspensions containing inorganic polymer on phosphate basis. The composite coating includes aluminium powder with particles size below 10 μm and a mixture of inorganic polymers on a phosphate basis.

Zn-Sn coating is subjected to thermal treatment at a temperature below its value necessary for the formation of Zn-Sn eutectic alloys. i.e. at 150°C. The coating is anodic one with respect to steel and at the thickness 6-9 and 9-15 μm provides protection not worse than cadmium. Inorganic coating is 45-60 μm thick, is applied to steel surface by spraying followed by thermal treatment. Fig.1 demonstrates the structure and composition of Zn-Sn coating and Figs. 2-4 – the effect of temperature of heat treatment. Appearance of coated parts after corrosion test is shown in Figs. 5, 6. Fig.7 shows inorganic composite coating.

Введение

Анализ стратегий развития российских интегрированных структур показывает, что дальнейшее развитие авиастроения в России невозможно без создания новых материалов с кардинально улучшенными служебными характеристиками и технологий их переработки [1-4].

В условиях растущих требований к условиям эксплуатации техники (повышение скоростей, температуры, нагрузок, агрессивности среды, уменьшение массы и др.) повышение уровня эксплуатационных показателей различного оборудования достигается улучшением свойств поверхности материала либо специальной обработкой [5-8], либо сплошным или локальным формированием на ней покрытий, обладающих высоким уровнем требуемых свойств (износостойкости, твёрдости, жаростойкости, коррозионной стойкости и др.) [9-11]. Такой путь представляет значительные резервы экономии сырьевых ресурсов.

Основным видом покрытий, применяемым для защиты от коррозии стальных деталей в изделиях авиационной техники, является кадмиевое покрытие. Однако вследствие высокой токсичности соединений кадмия необходима его замена [12] и многие годы в стране велись работы по замене кадмиевого покрытия [13-18]. Но до сих пор, ни одно защитное металлическое покрытие по защитной способности в среде хлоридов не могло сравниться с кадмиевым, особенно, при наличии в покрытии сквозных пор до стальной основы, царапин, сколов и т.п. дефектов. Поэтому разработка анодного покрытия взамен кадмиевого является весьма актуальной.

Методы испытаний

Для разработки технологий нанесения покрытий и исследований их свойств использовали образцы из стали средней прочности 30ХГСА и высокопрочной стали 30ХГСН2МА по 3-5 образцов на каждую точку испытаний. Для приготовления электролитов использовали химикаты квалификации «хч». Термообработку образцов с покрытием проводили в воздушной среде до 300 °С в сушильном шкафу FD 115 Binder и до 500 °С в муфельной печи Nabotherm L9/11/SKM. Толщину покрытия контролировали магнитным толщиномером типа PosiTector 6000. Прочность сцепления покрытий проверяли методом нанесения сетки царапин по ГОСТ 15140. Адгезию оценивали по трёхбалльной шкале. Фотографии образцов до и после всех испытаний были выполнены при помощи камеры Canon EOS 600D с объективом EFS 60 mm f/2.8 MacroUSM.

Защитную способность покрытий определяли методом ускоренных коррозионных испыта-

ний при воздействии нейтрального соляного тумана в камере соляного тумана (КСТ) по ГОСТ 9.308, а также методом натуральных испытаний на климатических испытательных станциях по ГОСТ 9.909 в условиях приморской зоны умеренного тёплого климата в центре коррозионных испытаний в г. Геленджике (ГЦКИ) и в условиях с умеренным климатом промышленной зоны в центре коррозионных испытаний в г. Москве (МЦКИ). Водостойкость покрытий определяли по убыли массы образцов с покрытием при кипячении в дистиллированной воде. Допустимость работы покрытия в контакте с маслами определяли по изменению массы образцов с покрытиями после выдержки их в масле и промывки в бензино-ацетоновой смеси.

Микроструктуру покрытий изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM-840 в режиме обратно-отражённых электронов (СОМО). Металлографический анализ нетравленных шлифов проводили на оптическом микроскопе Leica DMIRM при увеличении $\times 1000$. Электрохимические исследования проводили с помощью гальваностата-потенциостата Solartron SI 1287.

Результаты экспериментальных работ их обсуждение

Разработанные во ФГУП «ВИАМ» для защиты от коррозии углеродистых сталей гальванотермическое покрытие толщиной 6-12 мкм и неорганическое композиционное покрытие толщиной 45-60 мкм по защитной способности существенно превышают все известные покрытия анодного типа и впервые сравнивались с кадмиевыми покрытиями: более 8000 ч в камере соляного тумана. В виду того, что как по механизму формирования покрытий, так и по их составу гальванотермическое и неорганическое композиционное покрытия отличаются друг от друга кардинальным образом, результаты экспериментальных работ и их обсуждение в данной работе приведены раздельно.

Гальванотермическое покрытие

В литературе имеются сведения о перспективности применения для замены кадмия многослойных покрытий, прошедших термическую обработку.

Так, в патенте США 6613452 [19] предложено двухслойное покрытие: 1-й слой, например, никелевый, по электрохимическим свойствам близок к металлу основы в данной среде, а 2-й содержит минимум 50 вес.% металла, анодного по отношению к металлу основы, например, цинка. Для формирования диффузионного межфазного слоя между слоями покрытия предусмотрено проведение термической обработки. Однако, вследствие малой скорости диффузии цинка в

никеле и существенной разницы потенциалов пар металлов сталь–никель и никель–цинк защитная способность данного покрытия существенно ниже защитной способности кадмиевого покрытия, особенно при нарушении целостности покрытия.

Более совершенное распределение потенциалов по толщине покрытия достигается согласно способу получения на стали двухслойного гальванического покрытия по заявке Японии № 53-65230 [20], по которому на сталь наносят сначала цинковое, затем оловянное покрытия, после чего деталь подвергают термообработке при температуре плавления олова. По данной технологии в зависимости от толщины оловянного слоя возможно собирание его в отдельные капли, а также разрушение слоистости покрытия с образованием отдельных конгломератов сплавов олово–цинк различного состава. Всё это снижает защитную способность покрытия.

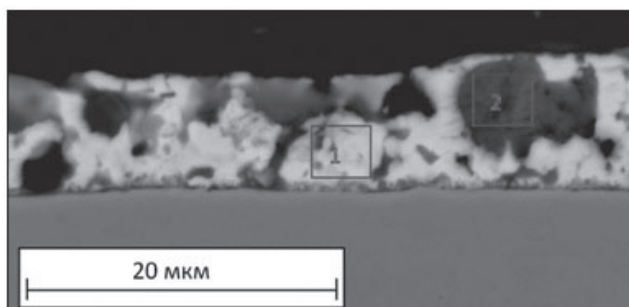
Исключение перемешивания слоёв цинка и олова обеспечивается по технологии, по которой сначала на цинковое покрытие наносится тонкий слой иммерсионного олова, а затем проводится термическую обработку [16, 21, 22]. В этом случае образуется сплав, обладающий переменным составом с повышенной концентрацией олова в цинке у поверхности покрытия, и увеличивается коррозионная стойкость защитного покрытия. Однако, ввиду малого количества осаждаемого олова защитная способность такого покрытия уступает защитной способности кадмиевого покрытия.

Дальнейшее совершенствование этой технологии заключалось в изменении толщины и количества слоёв цинка и олова, а также в разработке такого режима термообработки покрытия, который приводит к образованию покрытия с особыми свойствами. С одной стороны, покрытие является анодным по отношению к стальной основе и при наличии в нём сквозных дефектов происходит торможение коррозии стали. С другой стороны покрытие обладает высокой коррозион-

ной стойкостью, характерной для катодных по отношению к стали металлов.

Разработанное гальванотермическое покрытие состоит из трёх или четырёх последовательно нанесённых слоев цинка и олова. Для исключения протекания контактной коррозии между слоями покрытия из-за его пористости или в случае его разрушения необходимо исключить резкий скачок потенциалов при переходе от слоя к слою. Это достигается проведением термической обработки покрытия, в результате чего за счёт взаимной диффузии металлов друг в друге на границах слоёв формируются сплавы переменного состава, обладающие стационарными потенциалами, промежуточными между катодным и анодным слоями: стандартные электродные потенциалы цинка $-0,76$ В, железа $-0,44$ В, олова $-0,14$ В; потенциалы в морской воде цинка $-0,80$ В, железа $-0,50$ В, олова $-0,25$ В [23]. При этом формирующиеся сплавы являются сплавами внедрения, что объясняется слабыми межатомными связями и повышенной концентрацией межузельных атомов в электроосаждённых цинке и олове [24], а также практически полным отсутствием взаимной растворимости [25].

Режимы термообработки существенным образом определяют защитную способность гальванотермического покрытия. При температуре выше температуры плавления эвтектического сплава олово–цинк формируются гальванотермические покрытия с защитной способностью на уровне цинкового покрытия. Так, при температуре термообработки 200 С, при которой происходит плавление цинк–оловянной эвтектики [25], слоистость покрытия нарушается, образуются отдельные конгломераты фазы заэвтектического состава с большим содержанием цинка (тёмные области на рис. 1), неравномерно распределённые внутри сплава эвтектического состава (светлая область на рис. 1). При визуальном осмотре на по-



Место анализа Location of sampling	Содержание элементов*, вес. % Elements content, wt. %			Zn : Sn
	Fe	Zn	Sn	
	1	1,3	5,0	
2	1,3	38,7	27,1	1 : 0,7

* Остальное до 100 % – кислород, сера и углерод
The rest – up to 100% oxygen, sulfur and carbon

Рис. 1. Микроструктура гальванотермического покрытия и его химический состав после термической обработки при температуре 200 °С в течение 6 ч

Fig.1. Microstructure of galvanothermic coating and its composition after heating at 200 °C for 6 hrs

верхности покрытия наблюдаются каплеобразные наплывы размером порядка 1 мм.

Как видно из результатов микрорентгеноспектрального анализа гальванотермического покрытия заэвтектический сплав (место анализа 2, рис.1) существенно обогащён цинком, что определяет меньшую коррозионную стойкость данной фазы по сравнению с коррозионной стойкостью сплава эвтектического состава. Контакт этих двух фаз с коррозионной средой вызывает усиленную коррозию заэвтектического сплава с последующей коррозией стальной основы, что подтверждается результатами ускоренных коррозионных испытаний в КСТ (рис. 2).

Для сохранения слоистой структуры покрытия термообработку следует проводить при температуре ниже температуры плавления эвтектического сплава олово-цинк. Так, при температуре термообработки 185 °С покрытие на всех образцах полностью сохраняется без каплеобразных наплывов. В процессе термообработки граница раздела между слоями покрытия становится более извилистой и размытой за счёт формирования новой фазы, содержащей сплав олова и цинка (рис.3). Исследование количественного распределения цинка и олова в четырёхслойном покрытии методом микрорентгеноспектрального анализа показало, что в процессе термической обработки за счёт диффузии цинка в олово весь слой олова переходит в сплав эвтектического состава: 8 вес.% Zn и 92 вес.% Sn [25], что соответствует весовому соотношению Zn:Sn=1:11,5 (место анализа 3, рис. 3). Дальнейшая диффузия цинка в оловянный слой приводит к образованию в первую очередь в местах дефектов поверхности цинкового слоя но-

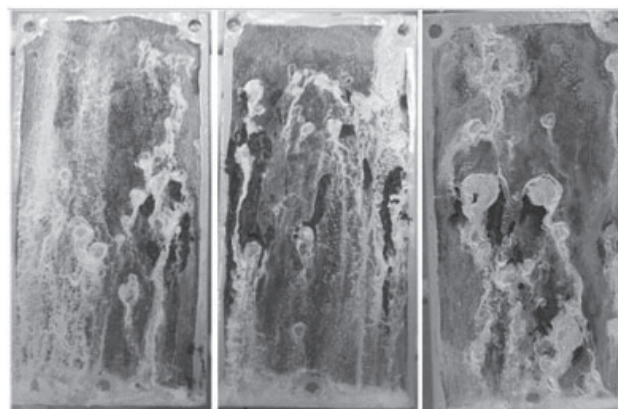


Рис. 2. Внешний вид гальванотермического покрытия, прошедшего термообработку при 200°С в течение 2 ч, после 400 ч ускоренных коррозионных испытаний в КСТ
Fig.2. Appearance of the coating after the heating at 200°С, 2 hrs, after 400 hrs of accelerated corrosion test in CSM

вой фазы, состоящей из сплава заэвтектического состава, которая растёт в нормальном направлении сквозь оловянный слой (место анализа 5, рис.3).

Образование в оловянном слое двух фаз – сплавов эвтектического и заэвтектического составов – приводит к появлению областей с разными стационарными потенциалами, что провоцирует коррозионный процесс. При этом фаза заэвтектического состава будет играть роль анода с растворением цинка, а фаза эвтектического состава – роль катода, на котором будет происходить восстановление кислорода.

Чем выше температура прогрева покрытия, больше продолжительность термообработки и чем меньше толщина слоёв олова, тем быстрее развиваются зоны заэвтектического состава, и

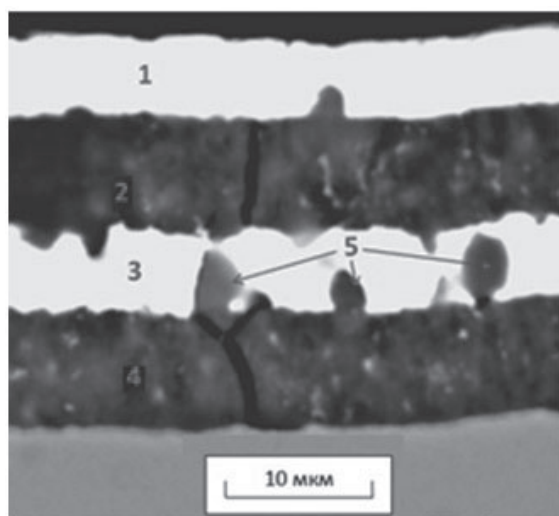


Рис. 3. Микроструктура 4-х слойного покрытия и его химический состав после термической обработки при температуре 185 °С в течение 24 ч

Fig.3. Microstructure of 4-layer coating and its composition after heating at 185°C for 24 hrs

Место анализа Location of sampling	Содержание элементов*, вес. % Elements content, wt. %			Zn : Sn
	Fe	Zn	Sn	
	1	0,6	3,1	
2	0,6	46,7	17,9	1 : 0,38
3	1,2	7,4	89,8	1 : 12,1
4	10,1	61,0	2,8	1 : 0,045
5	1,2	13,9	79,1	1 : 5,7

* Остальное до 100 % – кислород, сера и углерод
The rest – up to 100% oxygen, sulfur and carbon

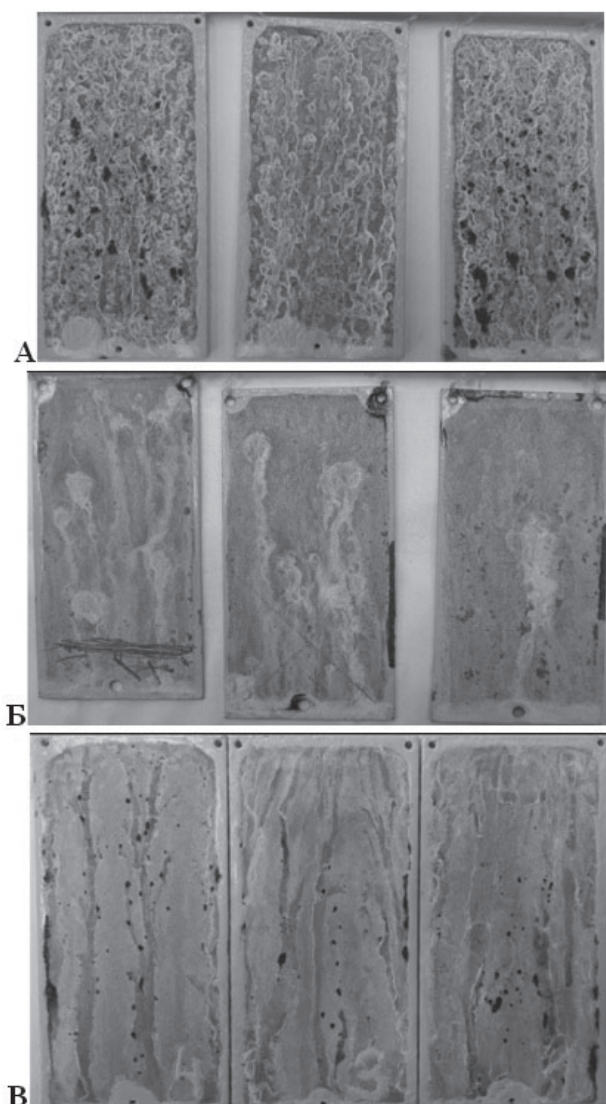


Рис. 4. Внешний вид стальных образцов с 4-х слойным гальванотермическим покрытием после испытаний в КСТ:

А – термообработка при 185 °С в течение 2 ч; коррозия стали через 500 ч; Б – термообработка при 150 °С в течение 3 ч; через 8000 ч коррозия стали отсутствует (первый образец снизу процарапан, второй – прорезан до основы); В – термообработка при 150 °С в течение 16 ч – коррозия стали через 3000 ч

Fig.4. Appearance of steel specimens with 4-layer coating after salt spray test: A. – heating at 185°C for 2 hrs; corrosion of steel after 500 hrs; B. – heating at 150°C for 3 hrs; corrosion of steel does not happen after 8000 hrs test (first specimen was scratched, second one – was cut down to steel base); V. – heating at 150° for 16 hrs – corrosion of steel after 3000 hrs

тем быстрее наступает коррозионный процесс. Ускоренные коррозионные испытания в КСТ образцов из углеродистой стали 30ХГСА с 4-х слойным гальванотермическим покрытием, прошедшим термообработку при 185 °С и 150 °С с различной

продолжительностью обработки, подтверждают данный тезис (рис. 4).

В результате осмотра образцов из углеродистой стали 30ХГСА с гальванотермическими покрытиями после трёх лет экспозиции как МЦКИ, так и в ГЦКИ появления продуктов коррозии стали (основы) не выявлено. Коррозионные поражения покрытий представляют собой изменения цветовой гаммы хроматной плёнки. Объёмных продуктов коррозии покрытия не обнаружено.

На рисунке 5 представлен внешний вид стальных болтов с резьбой М12, покрытых 4-х слойным гальванотермическим покрытием с оптимальной термообработкой, после 8000 ч экспозиции в КСТ.

Проведённые исследования адгезии гальванотермических покрытий толщиной 6 и 15 мкм, нанесённых на стали 30ХГСА и 30ХГСН2А, показали, что покрытия удовлетворяют требованиям ГОСТ 9.302. Отслаивание покрытий между линиями и в сетке квадратов у образцов не наблюда-



Рис. 5. Внешний стальных болтов с резьбой М12, покрытых 4-х слойным гальванотермическим покрытием с оптимальной термообработкой, после 8000 ч экспозиции в КСТ

Fig.5. Appearance of steel bolts with 4-layer coating after optimal heat treatment after 8000 hrs test

лось, вздутий или отслаивания покрытия от основного металла не обнаружено.

Исследованы электрохимические свойства гальванотермических покрытий на образцах из углеродистой стали средней прочности 30ХГСА и высокопрочной стали 30ХГСН2МА после термообработки. Установлено, что покрытия имеют анодный характер защиты углеродистых сталей, так как имеют более отрицательный стационарный потенциал.

Ранее проведённые исследования влияния технологии нанесения гальванотермического пок-

рытия на механические свойства углеродистых сталей, в том числе высокопрочных [26] показали следующее:

– процесс нанесения и формирования гальванотермических покрытий толщиной 6–9 и 9–15 мкм не оказывает существенного влияния на прочностные и пластические характеристики сталей 30ХГСА и 30ХГСН2МА;

– долговечность образцов из высокопрочной стали 30ХГСН2МА с гальванотермическими покрытиями толщиной 6–9 и 9–15 мкм находится практически на одном уровне с кадмиевым покрытием;

– для сохранения стойкости углеродистых сталей, в том числе высокопрочных, к замедленному хрупкому разрушению необходимо проведение обезводородивания сталей после нанесения первого цинкового слоя.

Неорганическое композиционное покрытие

Композиционные покрытия наносятся из суспензий, состоящих из растворов неорганического связующего, представляющего собой обычно смесь неорганических полимеров на основе фосфатов, и твёрдофазного наполнителя.

Неорганическое связующее должно обладать с одной стороны клеящими свойствами, а с другой стороны – водостойкостью. Этими свойствами обладают фосфаты трёхвалентных металлов, в частности алюмофосфаты и хромфосфаты, которые при определённой концентрации образуют особые структурированные растворы неорганических полимерных фосфатов: линейных полифосфатов $Me_{n+2}P_nO_{3n+1}$ или кольцевых метафосфатов $Me_nP_nO_{3n}$ (где n – степень полимеризации) [27].

При изменении pH, температуры раствора или добавлении в него наполнителей-отвердителей происходит отверждение связующего. Роль наполнителя заключается в отверждении аморфной фазы связующего, придании водостойкости покрытию и обеспечении электрохимической защиты от коррозии стальной основы.

Базовое покрытие такого типа запатентовано в США в 1966 г. (US 3248251, автор Charlotte Allen) [28]. Покрытие и связующая композиция отверждаются при нагревании при температуре 227–727 °С (предпочтительно при 343 °С) и включают твёрдые неорганические частицы (металл, тугоплавкий карбид, нитрид, силицид, сульфид), ионы двухвалентного металла (предпочтительно Mg^{2+}), фосфорную, хромовую, молибденовую кислоты и их соли. Покрытия широко использовались на стальных деталях двигателя J-79 General

Electric взамен алюмосиликатной краски и алюминированных эпоксидных покрытий. Ранний успех привёл к использованию неорганических металлонаполненных покрытий и на других двигателях фирм GE и Pratt and Whitney как для военных, так и для гражданских самолётов.

В основном покрытия данного типа разрабатывались и патентовались фирмой Sermatech International Inc. Всего за период с середины 70-х по начало 2000-х годов фирмой Sermatech International Inc разработано и запатентовано более 30 изобретений по исследуемой проблеме [29–35]. Покрытиям присвоили торговую марку SermeTel. Покрытия SermeTel CR962 и SermeTel CR984-LT с температурой отверждения 265–275 °С и 190 °С соответственно рекомендуются для защиты от коррозии деталей из высокопрочных сталей. Покрытия не вызывают наводороживание сталей, обладают поверхностной проводимостью, могут применяться при длительных нагревах при температуре до 538 °С.

В России разработкой композиционных покрытий на основе неорганических связующих и металлических наполнителей занимались в ВВА им. Н.Е. Жуковского под руководством профессора Иванова Е. Г. [36–38].

Последние 5 лет во ФГУП «ВИАМ» также велась разработка композиций на основе металлического наполнителя и неорганических связующих. В качестве последних использовались неорганические клеи [39].

В 2013 году запатентован состав [40] на основе алюмохромфосфатного связующего и алюминиевого наполнителя для защиты от коррозии стальных деталей. В составе используют порошок алюминия с фракцией до 10 мкм. Изобретение может быть использовано при изготовлении валов газотурбинных двигателей, шасси вертолетов и других деталей для защиты от коррозии при эксплуатации в различных климатических условиях, в том числе при повышенных температурах до 450 °С.

В 2014 году запатентован [41] способ получения покрытия на углеродистых сталях. Способ включает двухслойное нанесение на стальные детали суспензионного покрытия, его тепловую и механическую обработку. Суспензия состоит из алюмохромфосфатного раствора и алюминиевого порошка. Изобретение позволяет повысить защитную способность получаемого покрытия при упрощении технологии его нанесения.

Перед нанесением защитного покрытия стальные образцы подвергают пескоструйной обработке электрокорундовым шлифпорошком. Другие виды обработки поверхности углеродистых конструкционных сталей не позволяют полу-

чать не только удовлетворительную адгезию, но и сплошность покрытия.

Покрытие наносят методом пульверизационного распыления. Рекомендуется наносить покрытие в два слоя с термообработкой каждого слоя. Тепловую обработку проводят ступенчато: сначала сушат на воздухе, а затем прокаливают в воздушной печи. Ступенчатый режим тепловой обработки позволяет равномерно по всей поверхности и без образования пузырей высушить и отвердить покрытие. При сушке покрытия взаимодействие кислых фосфатов с наполнителем приводит к образованию средних фосфатов, нерастворимых в воде, т.е. к отверждению покрытия. Одновременно с этим фосфорная кислота и кислые фосфаты, взаимодействуя со стальной основой, обеспечивают адгезию к металлу. Интенсивность взаимодействия суспензии со сталью, а также водостойкость покрытия определяется соотношением основных компонентов связующего и наполнителя. Исследования показали, что лучшей водостойкостью обладают покрытия, полученные из связующих с молярным соотношением фосфорной кислоты к соединениям алюминия и хрома 1,5 : 1. При этом отверждение композиционного покрытия должно продолжаться не менее 1 ч при 105 °С. Составы с более низким содержанием фосфорной кислоты коагулируют в процессе приготовления. При содержании фосфорной кислоты более 2:1 водостойкое покрытие возможно получить при температуре отверждения от 200 °С выше. Повышенное содержание фосфорной кислоты приводит к значительному снижению pH раствора связующего и выделению водорода на защищаемой поверхности, разрушению структуры и отслаиванию композиционного покрытия. [42, 43]

Общая толщина композиционного покрытия составляет 45–60 мкм. Максимальный расход суспензии для нанесения двухслойного покрытия составляет 280–320 г/м² поверхности. После напыления на стальную подложку покрытие приобретает светло-серый матовый вид. Покрытие обладает удовлетворительной адгезией к стали (не ниже 1-го балла по ГОСТ 15140). Отслаивания покрытия и сколов, в том числе в местах перекрестий, не наблюдается.

Кроме того, проведённые испытания образцов с покрытиями в различных маслах показали отсутствие изменения массы покрытия сверх установленных норм, что свидетельствует о допустимости использования композиционного покрытия в контакте с маслами ВНИИ НП 50-1-4у, Mobil Turbo 319А и Mobil Jet Oil II.

Микротвёрдость композиционного покрытия при нагрузке 0,025 кгс/мм² колеблется в пре-

делах 316–343 МПа и мало зависит от режима отверждения [42].

В процессе нанесения композиционного покрытия практически не происходит наводороживание стальной основы, что позволяет применять данное покрытие на высокопрочных сталях без изменения их механических свойств. Образцы из высокопрочной стали с композиционным покрытием, испытанные на многоцикловую усталость (МнЦУ) при напряжении $\sigma_{-1} = 550$ МПа и температуре 460 °С и на длительную прочность при напряжении $\sigma = 824$ МПа и температуре 460 °С, простояли без разрушения более установленной базы испытаний 20 млн. циклов для МнЦУ и 100 ч для испытаний на длительную прочность. Кроме того в результате механических испытаний отремонтированного композиционного покрытия показана неизменность механических свойств высокопрочной стали. Это говорит о ремонтпригодности данного покрытия [43].

Электрохимическими исследованиями показан анодный характер защиты стальной основы, который возникает только после механического шлифования композиционного покрытия [44,45]. Сразу после отверждения верхний слой нешлифованного композиционного покрытия представляет собой плотно склеенные частицы алюминиевого порошка, покрытые неэлектропроводным слоем алюмохромфосфатного связующего (АХФС). Из-за наличия неэлектропроводного слоя связующего на верхних алюминиевых частицах электросопротивление нешлифованного композиционного покрытия составляет более 1 МОм. Металлический алюминий защищён этим слоем от коррозионно-агрессивной среды. В то же время через поры в покрытии, расположенные между частицами порошка, к стальной основе поступают коррозионно-активные компоненты раствора, приводя к коррозии углеродистой стали на дне поры. Проведённые коррозионные испытания в КСТ показали практически полное отсутствие защитной способности у нешлифованного композиционного покрытия. На поверхности таких образцов были выявлены подтёки продуктов коррозии стали уже на первые сутки испытаний.

Для придания покрытию электропроводности и электрохимического характера защиты углеродистых сталей слои композиционного покрытия должны быть обработаны абразивным матирующим полотном с зернистостью Р320-Р360 (ГОСТ 13344), в результате чего покрытие приобретает металлический блеск. При шлифовании удаляется слой связующего, закрывающий наружные частицы алюминиевого порошка. Удаление верхнего неэлектропроводного слоя связующего резко снижает электросопротивление

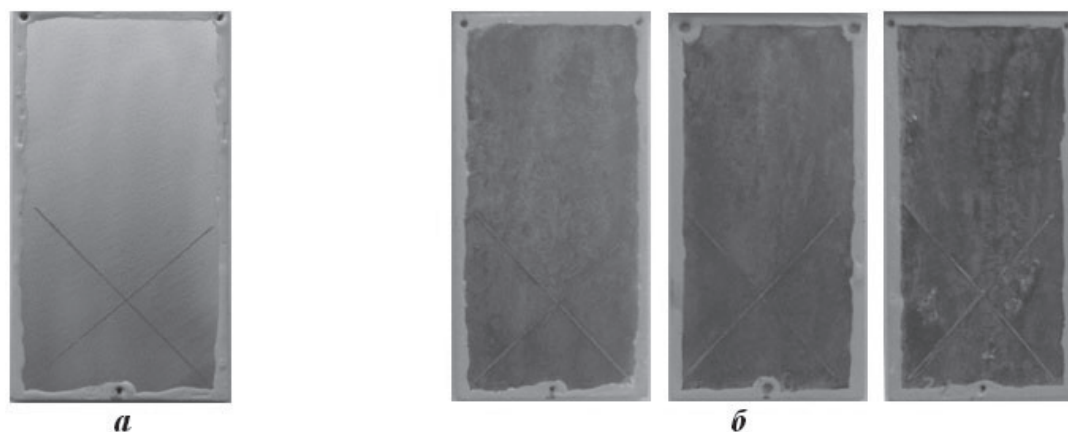


Рис. 6. Внешний вид образцов со шлифованным композиционным покрытием: а – исходное состояние образцов перед испытаниями в КСТ; б – коррозионные изменения поверхности покрытия после 8000 ч испытаний в КСТ

Fig.6. Appearance of specimens with polished composite coating: а. – initial appearance before corrosion test; б. – after 8000 hrs in salt-spray cabinet

покрытия, тем самым замыкается электрическая цепь: жидкая среда – сталь – алюминий – жидкая среда и начинает работать гальваническая пара сталь – алюминий, в которой сталь является катодом, а алюминий – анодом. Стальная основа не корродирует – она электрохимически защищена неорганическим композиционным покрытием. Электросопротивление шлифованного композиционного покрытия составляет порядка 0,8-1,2 Ом. Кроме того, при шлифовании происходит наволакивание алюминия по поверхности покрытия, что увеличивает поверхность анода (алюминия), облегчается анодный процесс растворения алюминия и усиливается электрохимическая защита стальной основы.

Протекторные свойства шлифованного покрытия особенно наглядно проявляются при испытании в КСТ стальных образцов с нарушенным покрытием: крестообразные прорезы покрытия до стальной основы. За 8000 ч (11 месяцев) испытаний в КСТ продуктов коррозии стали не наблюдалось не только на поверхности композиционного покрытия, но и в прорезях, которые заполнились продуктами коррозии алюминия (рис. 6). Тёмные и светлые участки на композиционном покрытии характеризуют его коррозионную деградацию из-за образования катодных и анодных участков на наружном шлифованном алюминиевом слое.

Более подробно электрохимическое поведение композиционного покрытия было исследовано методами измерения потенциала во времени в режиме разомкнутой цепи и потенциодинамическим методом в нейтральном 3 %-м растворе NaCl. В качестве объектов исследования использовали образцы из стали 30ХГСН2МА без покрытия и с 4-мя видами композиционных покрытий: однослойное шлифованное и нешлифованное, а

также двухслойное без шлифовки слоёв и со шлифованными слоями.

Нешлифованные композиционные покрытия не электропроводны, пористы, не обладают протекторным свойством и электрохимически не защищают сталь. Только за счёт своей толщины, которая увеличивает диффузионные ограничения в доставке кислорода к зоне коррозионных процессов, и двухслойности, при которой снижается сквозная пористость из-за перекрытия пор между слоями, происходит некоторое торможение коррозии стали, но не её полное устранение.

Совершенно по-другому ведут себя шлифованные композиционные покрытия. За счёт образующегося при шлифовании тонкого слоя алюминия, электрически связанного со стальной основой, возникает эффект катодной защиты: алюминиевый слой является анодом и растворяется, а сталь служит катодом, на котором происходит восстановление кислорода. В случае отсутствия в покрытии сквозных пор роль катода выполняют отдельные участки алюминиевого слоя.

Натурные испытания образцов с покрытиями также подтвердили высокие защитные свойства шлифованного неорганического композиционного покрытия: как в условиях ГЦКИ (г. Геленджик), так и МЦКИ (г. Москва) образцы не имеют коррозионных повреждений стали после трёх лет экспозиции.

Ремонт неорганического композиционного покрытия

Актуальной проблемой на сегодняшний день является ремонт металлоконструкций путём нанесения на них защитных покрытий или восстановления имеющегося покрытия. Большие га-

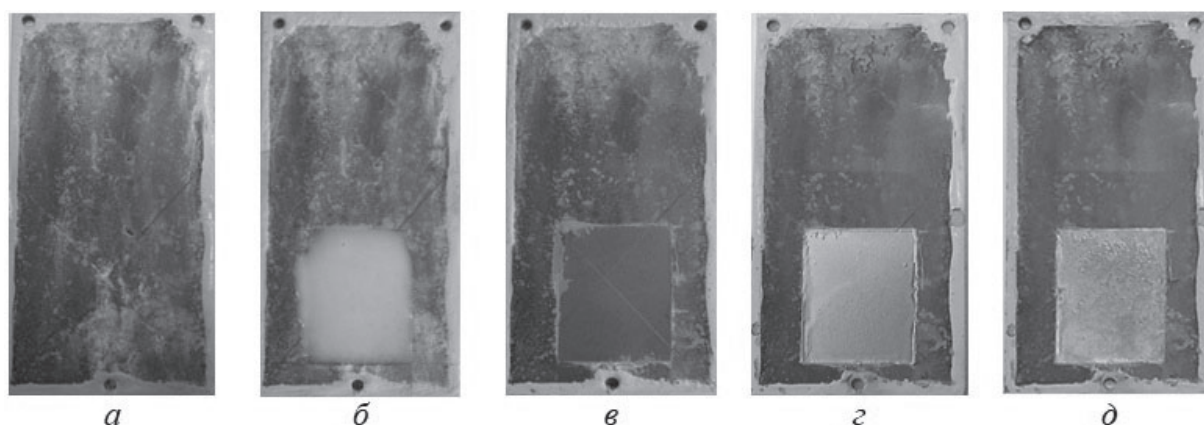


Рис. 7. Процесс ремонта неорганического композиционного покрытия с применением пасты: а. – исходное состояние; б. – на участок дефектного композиционного покрытия нанесена паста; в. – поверхность обработанного участка после удаления пасты; г. – на обработанный участок нанесено новое композиционное покрытие; д. – состояние нового композиционного покрытия после 2000 ч экспозиции в КСТ

Fig.7. Repairing of composite coating using paste: а. – initial appearance; б. – the surface with applied paste layer; в. – the surface after the removal of the paste; г. – new composite coating already is applied; д. – appearance of new coating after 2000 hrs after corrosion test

бариты изделий диктуют применение таких технологий ремонта защитного покрытия, которые затрагивают только повреждённый участок, не требуют трудоёмкого демонтажа конструкции и осуществление которых обходится без применения дорогостоящих средств и оборудования.

Перед нанесением нового защитного покрытия необходимо удалить продукты коррозии старого покрытия и другие загрязнения. Для этого можно использовать два способа: механический и химический.

Механический способ очистки с помощью металлических щёток, наждачной бумаги и шлифмашин является трудоёмким и в «полевых» условиях применим для обработки небольших по площади и простых по форме участков повреждённого покрытия. Пескоструйная обработка более универсальна и менее трудоёмкая, но требует применения специального оборудования для пескоструйной очистки и источника сжатого воздуха, что не всегда осуществимо по месту расположения металлоконструкции.

Второй способ заключается в обработке поверхности с коррозионными повреждениями стали и покрытия специально разработанной пастой [46]. Для удобства применения, особенно на вертикальных поверхностях, в состав пасты входят загуститель и ингибитор коррозии. Кроме того, в отличие от большинства препаратов для удаления ржавчины после обработки разработанной пастой на стальной основе не остаётся фосфатный слой, затрудняющий электрохимическую защиту стали композиционным покрытием. Разработанная паста обладает рядом ценных качеств. По своим

физическим свойствам паста представляет собой неньютоновскую псевдопластичную жидкость, для которой характерно уменьшение вязкости с увеличением скорости перемешивания: при перемешивании пасты она становится жидкообразной, а после нахождения в состоянии покоя в течение 1-2 ч паста загустевает и становится похожей по консистенции на мармелад. Кроме того она обладает свойствами бингамовской жидкости, поэтому паста, нанесённая на вертикальную поверхность слоем толщиной 2-3 мм, не стекает вниз.

Пасту наносят на продукты коррозии как старого покрытия, так и стальной основы. После полного удаления продуктов коррозии на очищенную поверхность наносят новое неорганическое композиционное покрытие. Процесс ремонта неорганического композиционного покрытия с применением пасты показан на рисунке 7.

Проведённые ускоренные коррозионные испытания образцов с отремонтированным покрытием показали сохранность защитной способности неорганического композиционного покрытия на прежнем уровне.

Выводы

1. Гальванотермическое покрытие, разработанное во ФГУП «ВИАМ», обладает высокими защитными свойствами: такое покрытие защищает углеродистую сталь в течение более 8000 ч в КСТ и более трёх лет экспозиции в ГЦКИ и МЦКИ.

2. Для формирования гальванотермического покрытия с особо высоким уровнем защитной способности после нанесения металлических слоёв необходимо проводить термическую

обработку при температуре ниже температуры плавления эвтектического сплава цинк-олово. Продолжительность термообработки зависит от толщины оловянных слоёв.

3. Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа гальванотермических покрытий диффузия цинка в оловянный слой, происходящая с образованием сплавов внедрения, сначала приводит к образованию сплава эвтектического состава, а потом к образованию на дефектах цинкового покрытия фазы сплава заэвтектического состава.

4. Высокий уровень защитной способности гальванотермического покрытия достигается при термообработке, исключаяющей локальное «прорастание» фазы сплава олово-цинк заэвтектического состава вплоть до поверхности покрытия.

5. Проведение обезводороживания стальной основы после нанесения первого слоя цинка позволяет применять гальванотермическое покрытие на высокопрочных сталях без изменения их механических свойств.

6. Неорганическое композиционное покрытие, разработанное во ФГУП «ВИАМ», обладает высокими защитными свойствами: такое покрытие защищает углеродистую сталь в течение более 8000 ч в КСТ и более трёх лет экспозиции в ГЦКИ и МЦКИ.

7. Лучшей водостойкостью обладают неорганические композиционные покрытия, полученные из связующих с мольном соотношением фосфорной кислоты к соединениям алюминия и хрома 1,5 : 1. При этом отверждение композиционного покрытия должно продолжаться не менее 1 ч при 105 °С.

8. Шлифование поверхности неорганического композиционного покрытия приводит к значительному торможению коррозии стальной основы в случае однослойного покрытия и к практически полному прекращению коррозии стали в случае шлифования обоих слоёв двухслойного композиционного покрытия.

9. В процессе нанесения неорганического композиционного покрытия практически не происходит наводороживание стальной основы, что позволяет применять данное покрытие на высокопрочных сталях без изменения их механических свойств.

10. Испытания показали допустимость использования неорганического композиционного покрытия в контакте с маслами ВНИИ НП 50-1-4у, Mobil Turbo 319А и Mobil Jet Oil II.

11. Неорганическое композиционное покрытие является ремонтпригодным. Удаление с помощью разработанной пасты продуктов коррозии покрытия и стальной основы с последующим

нанесением нового неорганического композиционного покрытия восстанавливает его защитную способность.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 17.2. Шликерные, газодинамические и комбинированные покрытия для деталей из углеродистых сталей, в том числе высокопрочных «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» [1].

Литература

References

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
Kablov E.N. Innovative development FSUE «VIAM» GSC RF on implementation «The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030» // Aviation materials and technologies 2015. №1 (34). pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии //Авиационные материалы и технологии. 2015. №2. С. 76-87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
Kablov E.N., Starcev O.V., Medvedev I.M. The overview of foreign experience of researches of corrosion and security features from corrosion // Aviation materials and technologies. 2015. №2. pp. 76-87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
3. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад //Наука и жизнь. 2010. № 4. С. 2–7.
Kablov E.N. Sixth technological tenor //Science and life. 2010. № 4. pp. 2–7.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4.(37) С.38-52. DOI 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
Kablov E.N., Starcev O.V. Basic and applied researches of corrosion and aging of materials in weather conditions (overview)//Aviation materials and technologies. 2015. №4.(37) pp.38-52. DOI 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.
5. Дьяченко С.С., Пономаренко И.В., Дуб С.Н. Роль состояния поверхностного слоя стальных изделий в их поведении при деформации //

Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 5 (719). С. 3-11.

Dyachenko S.S., Ponomarenko I.V., Dub C.N. Role of condition of surface layer of steel products in their behavior at deformation // Metallurgical science and thermal processing of metals. 2015. № 5 (719). pp. 3-11.

6. Янюшевич Э., Гулишья Э., Михайлович М., Патариш А. Влияние отпуска на механические свойства и микроструктуру высокопрочной низколегированной стали // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 2 (704). С. 23-25.

Yanyushevich Z., Gulishya Z., Mikhaylovich M., Patarich A. Influence of issue on mechanical properties and microstructure of high-strength low-alloy steel // Metallurgical science and thermal processing of metals. 2014. № 2 (704). pp. 23-25.

7. Фарбер В.М., Селиванова О.В., Арабей А.Б., Полухина О.Н., Маматназаров А.С. Влияние термической обработки на комплекс механических свойств сталей класса прочности К65 (Х80) // Металловедение и термическая обработка металлов. 2014. № 8 (710). С. 53-55.

Farber V.M., Selivanova O.V., Arabei A.B., Poluhina O.N., Mamatnazarov A.S. Influence of thermal processing on complex of mechanical properties staly class of durability K65 (X80) // Metallurgical science and thermal processing of metals. 2014. № 8 (710). pp. 53-55.

8. Тетюева Т.В., Иоффе А.В., Выбойщик М.А., Князькин С.А., Трифонова Е.А., Зырянов А.О. Влияние модифицирования, микролегирования и термической обработки на коррозионную стойкость и механические свойства стали 15Х5М // Металловедение и термическая обработка металлов. 2012. № 10 (688). С. 15-22.

Tetyueva T.V., Ioffe A.V., Vyboyshchik M.A., Knyazkin S.A., Trifonova E.A., Zirjanov A.O. Influence of modifying, microalloying and thermal processing on corrosion resistance and mechanical properties of steel 15X5M // Metallurgical science and thermal processing of metals. 2012. № 10 (688). pp. 15-22.

9. Иванов Е.В. Создание износостойких и антифрикционных материалов и покрытий для космического корабля «Буря» // Авиационные материалы и технологии. 2013. № S1. С. 142-151.

Ivanov E.V. Creation of wearproof and antifriction materials and coverings for the spacecraft «Buran» // Aviation materials and technologies. 2013. № S1. pp. 142-151.

10. Макаров А.В., Соболева Н.Н., Малыгина И.Ю., Осинцева А.Л. Формирование износостойкого хромоникелевого покрытия с особо

высоким уровнем теплостойкости комбинированной лазерно-термической обработкой // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015. № 3 (717). С. 39-46.

Makarov A.V., Soboleva N.N., Maligina I.U., Osinceva A.L. Forming of anti wear chrome-nickel coating with especially high level of heat resistance the combined laser and thermal processing // Metallurgical science and thermal processing of metals. 2015. № 3 (717). pp. 39-46.

11. Тоньшева О.А., Вознесенская Н.М., Шалкевич А.Б., Петраков А.Ф. Исследование влияния высокотемпературной термомеханической обработки на структуру, технологические, механические и коррозионные свойства высокопрочной коррозионностойкой стали переходного класса с повышенным содержанием азота // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 3. С. 31-36.

Tonisheva O.A., Voznesenskaja N.M., Shalkevich A.B., Petrakov A.F. Research of influence of high-temperature thermomechanical processing on structure, technological, mechanical and corrosion properties of high-strength corrosion-resistant steel of transitional class with the raised content of nitrogen // Aviation materials and technologies. 2012. № 3. pp. 31-36.

12. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. /Под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Глобус. 2002. 352 с.

Vinogradov S.S. Ecologically safe galvanic production. /Under the editorship of the prof.V.N. Kudryavtseva. Ed. 2-nd, processed and added M.:Глобус. 2002. 352 p.

13. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, Ленингр. отд-ние. 1986. 112 с.

Vyacheslavov P.M. Electrolytic deposition of alloys.L.: Mechanical engineering, Leningr. department. 1986. 112 p.

14. Елинек Т.В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 1997-98 гг. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1999. Т.7, № 2. С. 16-19.

Elinek T.V. Successes of galvanotechnics. The overview of the world literature for 1997-98 // Galvanotekhnica I obrabotka poverkhnosti. 1999. T.7, № 2. pp. 16-19.

15. Таранцева К.Р., Николотов А.Д. Электроосаждение сплава олово-цинк из стабилизированного пирофосфатного электролита как альтернатива кадмиевому покрытию // Коррозия: материалы, защита. 2014. № 3. С. 27-30.

Taranceva K.R., Nikolotov A.D. Alloy electrosedimentation tin-zinc from the stabilized

- pirofosfatnyelectrolit as alternative to cadmic covering//Corrosion: materials, protection. 2014. № 3. pp. 27-30.
16. Харламов В.И., Серов А.Н., Ваграмян Т.А. Нанесение защитного покрытия гальванотермическим сплавом цинк-олово //Гальванотехника и обработка поверхности. 1998. № 3. С. 18-23. Harlamov V.I., Serov A.N., Vagramyan T.A. Drawing protecting cover by galvanotermichal alloy zinc-tin//Galvanotekhnica i obrabotka poverkhnosti, 1998. № 3. pp. 18-23.
17. Жирнов А.Д., Каримова С.А., Овсянникова Л.В., Губенкова О.А. Новые защитные покрытия для стальных деталей вместо кадмиевых // Металловедение и термическая обработка металлов. 2003. № 1. С. 21-24. Jirnov A.D., Karimova S.A., Ovsyannikova L.V., Gubenkova O.A. New protecting covers for steel details instead of cadmic//Metallurgical science and thermal processing of metals. 2003. № 1. pp. 21-24.
18. Каримова С.А., Павловская Т.Г. Разработка способов защиты от коррозии конструкций, работающих в условиях космоса // Труды ВИ-АМ: электрон. науч.-технич. журн., 2013. №4. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 08.09.2016). Karimova S.A., Pavlovskaja T.G. Development of ways of corrosion protection of the designs working in the conditions of space//Works VIAM: electron. Science-technical mag. 2013. №4.p.02. URL: <http://www.viam-works.ru> (address date 08.09.2016).
19. Corrosion resistant coating system and method. Pat. 6613452 US; publ. Sent. 02,2003.
20. Пат. 53-65230 (Япония) Способ получения на стали двухслойных гальванических покрытий цинк-олово. / Цуда Сейдзо, Тару-мидзу-Эйяти, Кавасаки Х., Ватанабэ Такаси. Заявл. 25.11.76, № 51-141405. Опубл. 10.06.78. Pat. 53-65230 (Japan) Way of receiving on steel two-layer galvanic covering zinc-tin. / Cuda Seidzo, Tarumidzu Eyati, Kawasaki H., Vatanabe Takasi. Declared. 25.11.76, № 51-141405. Published. 10.06.78.
21. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Балахонов С.В. Замена кадмия. Этап 1. Повышение защитной способности цинковых покрытий: термоиммерсионное и модифицированное покрытие //Авиационные материалы и технологии. 2015. № 4(37). С. 53-60. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-53-60. Vinogradov S.S., Nikiforov A.A., Balahonov S.V. Cadmium replacement. Stage 1. Increase of protective ability of zinc coatings: the thermoimmersion and modified coverings// Aviation materials and technologies. 2015. № 4(37). pp. 53-60. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-53-60.
22. Никифоров А.А., Закирова Л.И., Виноградов С.С. Термоиммерсионное покрытие цинк + олово контактное // Коррозия: материалы, защита. 2016. №8. С. 34-41. Nikiforov A.A., Zakirova L.I., Vinogradov S.S. Thermoimmersion covering zinc + tin contact// Corrosion: materials, protection. 2016. №8. pp. 34-41.
23. ГОСТ 9.005-72. Допустимые и недопустимые контакты металлов. Общитребования. 27с. GOST 9.005-72. Admissible and inadmissible contacts of metals. General requirements. 27 p.
24. Ковенский И.М. Отжиг электроосаждённых металлов и сплавов. Тюмень. ТюмГНГУ. 1995. С. 19, 35. Kovenskii I.M. Annealing of electrodeposited metals and alloys. Tyumen. 1995. pp. 19, 35.
25. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.3. Кн.2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 2000. С. 340-341. Charts of condition of double metal systems: Directory: V.3. B.2 / Under the general edition N.P. Lyakisheva. M.: Mechanical engineering. 2000. pp. 340-341.
26. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Дёмин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей //Сталь. 2016. № 6, С. 70-81. Kablov E.N., Niliforov A.A., Demin S.A., Chesnokov D.V., Vinogradov S.S. C.C. Perspective coverings for corrosion protection of carbon steels //Steel. 2016. № 6, pp. 70-81.
27. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск: Наука и техника. 1969. 536 с. Prodan E.A., Prodan L.I., Ermolenko N.F. Tripoliphosphate and their application. Minsk: Science and equipment. 1969. 536 p.
28. Inorganic Coating And Bonding Composition. pat. 3248251 US; publ. Apr. 26, 1966.
29. Coated Part, Coating Therefor and Method of Forming Same. pat. 4564555 US; publ. Jan. 14, 1986.
30. Coating Composition Containing Undissolved Hexavalent Chromium Salt. pat. 4889558 US; publ. Dec. 26, 1989.
31. Coating Compositions Containing Unreacted Hexavalent Chromium, a Method of Applying and an Article. pat. 4975330 US; publ. Dec. 4, 1990.
32. Flake Materials In Coating Compositions. pat. 5066540 US; publ. Nov. 19, 1991.

33. Phosphate Bonding Composition. pat. 5968240 US; publ. Oct. 19,1999.
34. Environmentally Friendly Coating Compositions, Bonding Solution, And Coated Parts. pat. 5652064 US; publ. Jul. 29,1997.
35. Phosphate Bonded Aluminum Coatings. pat. 6074464 US; publ. Jun. 13,2000.
36. Патент 1560621 Рос. Федерация. Способ нанесения защитных покрытий; опубл. 30.04.1990. Patent 1560621 Rus.Federation. Way of applying protective coatings;; publ. 30.04.1990.
37. Патент 2036978, Рос. Федерация Способ нанесения защитного покрытия на детали;; опубл. 09.06.1995. Patent 2036978, Rus.Federation Way of applying protective coating on parts;; publ. 09.06.1995.
38. Патент 1773078. РФ. Состав для нанесения защитного покрытия на детали, изготовленные из жаропрочных никелевых сплавов;; опубл. 10.11.2000. Patent 1773078, Rus.Federation. Composition for the application of protective coatings on parts made of heat-stable Ni alloys;; publ. 10.11.2000.
39. Сычев М.М. Неорганические клеи. Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия. 1986. 152 с. Sichev M.M. Inorganic glues.edit. 2-nd, reworked and added. L.: Chemistry. 1986. 152 p.
40. Патент 2480534. Состав для получения защитного покрытия на стальных деталях; опубл. 27.04.2013. Patent 2480534 Rus.Federation. Method of application of protective coatings on workpieces: stalemate.;; publ. 27.04.2013.
41. Патент РФ 2510716. Способ нанесения защитного покрытия на стальные детали; опубл. 10.04.2014. Patent. 2510716 Rus.Federation Way of drawing protecting cover on steel details;; publ. 10.04.2014.
42. Виноградов С.С., Демин С.А. Термостойкое защитное неорганическое композиционное покрытие // Перспективные материалы. 2013. №12. С. 19–24. VinogradovS.S., DeminS.A. Heat-resistant protective inorganic composition coating// Perspective materials. 2013. №12. pp. 19–24.
43. Демин С.А., Губенкова О.А., Каримова С.А., Виноградов С.С. Термостойкое композиционное покрытие на основе фосфатов для защиты высокопрочных сталей от коррозии // Сталь. 2013. № 6, С. 77-79. DeminS.A., GubenkovaO.A., KarimovaS.A., VinogradovS.S. Heat-resistant composition covering on the basis of phosphates for protection high-strength steels from corrosion//Steel. 2013. № 6, pp. 77-79.
44. Виноградов С.С., Балахонов С.В., Демин С.А., Кириллова О. Г. Влияние шлифования композиционного покрытия на его электрохимическое поведение в коррозионной среде // Коррозия: материалы, защита. 2016. №1. С.39-47. Vinogradov S.S., Balahonov S.V., Demin S.A., Kirillova O. G. Influence of grinding of composition covering on its electrochemical behavior in the corrosion environment//Corrosion: materials, protection. 2016. №1. pp.39-47.
45. Виноградов С.С., Демин С.А., Кириллова О.Г. Электрохимическая защита от коррозии с помощью неорганического композиционного покрытия системы алюминий–фосфаты // Авиационные материалы и технологии. 2016. № S2 (44). С.28–38. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-28-38. VinogradovS.S., DeminS.A., Kirillova O. G. Electrochemical corrosion protection by means of inorganic composition coating of system aluminum-phosphates//Aviation materials and technologies. 2016. № S2 (44). pp.28-38. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-S2-28-38.
46. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В. Защита от коррозии углеродистых сталей. // Авиационные материалы и технологии, 2017. № S. С. 242-263. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-242-263. VinogradovS.S., NikiforovA.A., DeminS.A., Chesnokov D.V. Corrosion protection of carbon steels.//Aviation materials and technologies, 2017.№ S. pp. 242-263. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-242-263.

Сведения об авторах

Виноградов Сергей Станиславович - доктор технических наук, начальник сектора ФГУП «ВИАМ», г. Москва, тел. 8(499) 365-57-45. E-mail: 1vss@mail.ru

Никифоров Андрей Александрович - ведущий инженер, тел. 8(495) 366-71-92; E-mail: arey@list.ru

Демин Семен Анатольевич - инженер 1 категории, тел. 8(495) 366-71-92; E-mail: semeh86@yandex.ru

Information about authors

Vinogradov Sergey Stanislavovich - Dr.sci., head of sector, Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials», Moscow, Russia; E-mail: admin@viam.ru

Nikiforov Andrey Aleksandrovich - principal engineer,

Demin Semen Anatoljevich - engineer

УДК 621.357.7

Электроосаждение и физико-механические свойства композиционных покрытий на основе хрома с различными модификациями углерода

Графушин Р.В., Винокуров Е.Г., Махина В.С., Бурухина Т.Ф.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047,
Москва, Миусская пл., 9

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия; хром-графит; хром-углерод; интенсивность износа; микротвердость; коэффициент трения; шероховатость; вязкость разрушения

В статье рассмотрены механические свойства композиционных покрытий с матрицей из хрома, полученных из стандартного раствора хромирования в присутствии частиц графита (ГК-3, С-1, графит спектрально чистый (ГСЧ)) и наноразмерных углеродных добавок (ультрадисперсные алмазы (ДНА), нанотрубки серии «Таунит-М»). Представлены результаты исследования параметров покрытий: шероховатость (R_a) (таблица 2), микротвердость (HV) (рис. 3, таблица 3), интенсивность износа (W) (рис. 4), коэффициент трения (f) (рис.4) и вязкость разрушения (K_{Ic}) (рис.2, таблица 3).

Electrodeposition and physic-mechanical properties of composite coatings based on chrome with various carbon modifications

Grafushin R.V., Vinokurov E.G., Makhina V.S., Burukhina T.F.

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

Key words: composite electrochemical coating; chrome-graphite; chromium-carbone; wear rate; roughness; microhardness; friction coefficient; fracture toughness.

Mechanical properties of composite coatings with chromium matrix obtained from standard chromium plating solution in the presence of graphite particles (GK-3, C-1, spectrally pure graphite (SPG)) and nanosized carbon additives (ultradispersed diamonds (DNA), nanotubes of "Taunit-M" series) have been studied. Results of measurements of the parameters of the coatings are presented: roughness (R_a) (Table 2), microhardness (HV) (Fig. 3, Table 3), wear rate (W) (Fig. 4), friction coefficient (f) (Fig. 4) and fracture toughness (K_{Ic}) (Fig. 2, table 3).

Введение

В настоящее время существенное внимание уделяется разработке методов электрохимического получения композиционных покрытий, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами [1, 2]. С этой точки зрения, особенно привлекательно получение покрытий с матрицей металлического хрома. Однако получение таких покрытий затруднено, что стимулирует проведение исследовательских работ в таких направлениях, как получение покрытий из растворов хромовой кислоты [3, 4], так и из растворов на основе соединений Cr(III) [5-7].

В качестве дисперсной фазы (ДФ) могут выступать различные углеродные добавки в виде графита и наноразмерных углеродных добавок (ультрадисперсные алмазы (ДНА) [3, 8-11], многослойные углеродные нанотрубки [12], графен [13]).

Используя частицы ДФ различной природы при образовании КП можно модифицировать металлическую матрицу для улучшения прочностных характеристик и в ряде случаев повышения коррозионной стойкости получаемых покрытий, улучшением их антифрикционных характеристик. Так, например, при введении в электролит хромирования частиц графита, предполагается, что электроосажденные покрытия обладают пониженным коэффициентом трения, что позволяет их использовать в изделиях, работающих в условиях сухого трения [14]. Однако экспериментального подтверждения этого предположения в вышеуказанной работе не приводилось. Действие графита как твердой смазки проявляется только тогда, когда он находится в структурно свободном состоянии и участвует в образовании рабочих пленок на поверхностях трения [15].

В последнее время активно исследуются композиционные покрытия, модифицированные наноразмерными частицами углерода. С введением углеродных нанотрубок в покрытие отмечается улучшение рабочих свойств покрытий (твердость, износостойкость, коррозионная стойкость) [13, 14].

Алмазы и алмазоподобные добавки при добавлении в электролит на основе хромовой кислоты позволяют получать покрытия с низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью [8, 9].

Из работы [16] следует, что увеличение концентрации графитового порошка в растворе хромирования, увеличивает его содержание в покрытии. Отмечается, что микротвердость покрытий увеличивается с увеличением содержания графита [16], что является дискуссионным.

Влияние графита и различных сортов углерода на структуру осажденного хрома, введенных в электролит хромирования, изучено в работе [17].

Показано, что углерод не изменяет кристаллографическую структуру осажденного хрома, но существенно влияет на качество покрытия. Отмечено, что температура, при которой проводится осаждение, и концентрация графита в электролите влияют на качество покрытия, так при температуре 55°C и концентрации 60 г/л покрытие получается наиболее качественное.

Анализ литературы по вопросам нанесения КП с матрицей из хрома с добавлением графита в виде дисперсной фазы позволяет отметить односторонность и дискуссионность результатов исследований этих КП, заключающуюся в отсутствии количественных данных по механическим свойствам КП. Настоящая работа посвящена исследованию трибологических свойств КП хром – углерод.

Методическая часть

Для определения свойств КП с различными формами углерода были изготовлены стальные электроды в виде пластинок с рабочей площадью $S = 3 \text{ см}^2$, остальная часть была изолирована химически стойким лаком. Предварительно проводилась механическая обработка образцов наждачной бумагой для удаления крупных царапин и других дефектов, а в некоторых случаях образцы полировались. Далее образцы травили в растворе соляной кислоты (1:1 по объему) и 16 г/л уротропина. Перед активированием электроды обезжиривали с помощью венской извести, промывали дистиллированной водой и высушивали.

Для нанесения композиционных электрохимических покрытий использовали стандартный электролит хромирования, следующего состава (в г/л): $\text{CrO}_3 - 250$, $\text{H}_2\text{SO}_4 - 2,5$. Для получения КП при перемешивании в раствор добавляли дисперсную фазу (концентрация $c_{\text{ДФ}} = 0/8 \text{ г/л}$).

В качестве дисперсной фазы, были использованы графит марок ГК-3 (ГОСТ 17022-81) и С-1 (ТУ 113-08-48-63-90, ООО «Коллоидно-графитовые препараты»), графит спектрально чистый (ГСЧ, ГОСТ 23463-79) и широко используемые на практике ДНА (ТУ РБ 28619110.001-95, НП ЗАО «Синта») и Таунит-М (ООО «НаноТехЦентр»).

Экспериментально подтверждена химическая устойчивость исследованных углеродных материалов в растворе хромирования при комнатной и повышенной (80°C) температурах; добавление дисперсных фаз не приводило к изменению концентрации хромовой кислоты.

Характеристики исследуемых частиц ДФ приведены в табл. 1.

Перед осаждением суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 15 минут (мощность генератора – 50 Вт, рабочая частота

Таблица 1. Характеристики частиц дисперсной фазы
Table 1. Characteristics of dispersed phase particles

ДФ	ГК-3	С-1	ГСЧ	ДНА	Таунит-М
Зольность, % Ash content, %	3,7	1	10 ⁻⁵	< 1	< 1
Размер частиц, мкм Particles size, μm	< 42	6,1±2,3	< 50	0,004-0,006	0,01-0,03
Удельная поверхность, м ² /г Specific surface area, m ² /g	0,91	1,27	-	295	270

– 35 кГц). При осаждении в качестве анодов использовали свинцовые пластины, катода – сталь (площадь анода к катоду – 2:1). Электроосаждение проводили в следующих условиях: температура 50°C, плотность тока 50 А/дм². В ходе осаждения получали покрытия толщиной 32–34 мкм.

Микротвердость (HV) полученных покрытий определяли с помощью микротвердомера Shimadzu HNV-G21DT по методу Виккерса. Испытания проводили при нагрузке на индентор 0,98 Н.

Коэффициент трения пары сталь – образец с нанесенным КП определяли на универсальной машине трения МТУ-1 (ТУ 4271-001-29034600-2004) по схеме «палец-диск» (палец – стальное контртело (HV = 2,76 ГПа), диск – стальной образец с покрытием) при нагрузке P = 11 Н (0,38 МПа) и частоте вращения контртела 600 мин⁻¹. Момент трения (M_д) и осевая нагрузка (F_н) регистрировались тензодатчиками. Коэффициент трения определялся по уравнению:

$$K_{TP} = (F_d/F_H) \times (R_0/R_k),$$

где F_н – прижимное усилие в образцах (Н); F_д – сила нагрузки, прикладываемая к штифту через блок (Н); R₀ – расстояние от центра образца до упорного штифта на блоке узла трения (R₀ = 17,5 мм); R_к – радиус пятна контакта контртела на неподвижном диске.

Для измерения шероховатости КП хром – углерод использовался портативный профилометр TR100. Шероховатость R_a определяли при выборочной длине λ₂ = 0,8 мм.

Интенсивность износа определялась с помощью линейного абразиметра Taber 5750 из соотношения потери массы исследуемого образца с КП к длине пройденного пути (L = 1000 м). Испытания образцов на износ проводили при нагрузке в 0,38 МПа, в качестве контртела использовался стальной стержень твердостью HV = 2,76 ГПа.

Вязкость разрушения (трещиностойкость) полученных КП оценивали методом индентирования поверхности при различной нагрузке (0,98

– 2,94 Н) подбирая её так, чтобы образующиеся трещины в вершинах отпечатка были радиальными, а длина их составляла не менее чем 2,5 диагонали отпечатка (рис. 1). Коэффициент интенсивности напряжений является одной из характеристик вязкости разрушения материала и рассчитывается по формуле [18]:

$$K_{Ic} = 0,1016 \times \left(\frac{E}{HV}\right)^{1/2} \times \left(\frac{F}{c^{1.5}}\right),$$

где K_{Ic} – коэффициент интенсивности напряжений, МПа·м^{1/2}; F – прикладываемая нагрузка, Н; E – модуль Юнга, МПа; HV – твердость материала по Виккерсу, МПа; c – расстояние от центра отпечатка до конца радиальной трещины, м.

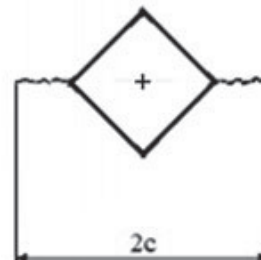


Рис. 1. Эскиз отпечатка индентора и радиальные трещины: c – расстояние от центра отпечатка до конца радиальной трещины (длина трещины)

Fig. 1. Scheme of the indenter print and radial cracks: c – the distance from the center of the print to the end of the radial crack (crack length)

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для оценки образования КП проводили измерения относительных шероховатостей хромовых покрытий и композиционных покрытий хром-углерод. После осаждения исследуемых покрытий рассчитывали выход по току (ВТ) с использованием закона Фарадея (табл. 2). При этом считали, что ошибка, вызванная небольшим включением углерода в состав покрытий, пренебрежимо мала и не превышает погрешности определения ВТ хрома. Данные приведенные в табли-

Таблица 2. Влияние природы дисперсной фазы на выход по току и на относительную шероховатость ($R_a^{кп}/R_a^{осн}$) покрытий
Table 2. Influence of the dispersed phase nature on the current efficiency and on the relative roughness (R_a^{CC}/R_a^{base}) of the coatings

ДФ	ГК-3		С-1		ГСЧ		ДНА		Таунит-М	
$C_{дф}, г/л$	0	8	0	8	0	8	0	8	0	8
ВТ, %	20	22	20	19	20	21	20	21	20	18
С.Е., %										
$R_a^{кп}/R_a^{осн}$	1,34	1,5	1,23	2,18	1,15	2,44	1,23	2,4	1,15	1,60

це 2 свидетельствуют о том, что относительная шероховатость КП увеличивается по сравнению с хромовым покрытием, что может свидетельствовать о вхождении ДФ в металлическую матрицу хрома. Характеристика осаждения - выход по току (ВТ) из хромового электролита и из суспензий остается постоянной и не зависит от природы дисперсной фазы.

Для оценки изменения вязкости разрушения получаемых покрытий с течением времени (рис. 2), рассчитывали коэффициент интенсивности напряжений (K_{Ic}). Установлено, что в начале осаждения наблюдается увеличение вязкости разрушения, которая приближается к постоянному значению примерно через 7 суток с момента осаждения. Это может быть связано с выходом водорода из кристаллической матрицы образца, так как при осаждении из раствора хромовой кислоты происходит наводороживание покрытий. Замедленность выхода водорода из матрицы электроосажденного хрома, приводит к тому, что физико-механические свойства осадка изменяются во времени. К сожалению, этому важному фактору уделяется недостаточно внимания.

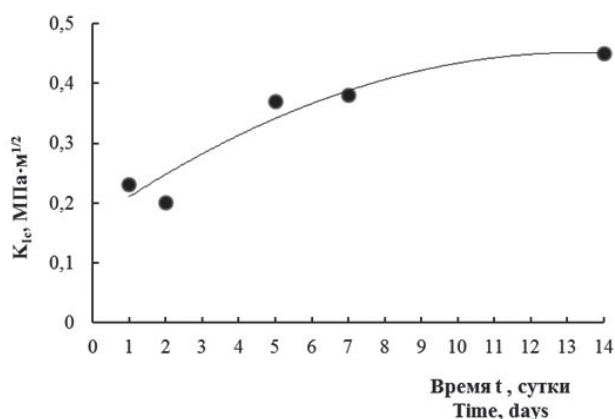


Рис. 2. Зависимость характеристики вязкости разрушения (K_{Ic}) хромовых покрытий (без ДФ) от времени, прошедшего после осаждения

Fig. 2. Dependence of fracture toughness (K_{Ic}) of chromium (without DP) on time passed after the deposition

Последующие исследования физико-механических характеристик композиционных покрытий с хромом и с ДФ проводили по истечении 7 суток после электролиза и более.

Ранее, в работе [16], отмечалось повышение микротвердости КП с увеличением содержания графита в покрытии (при этом не указывались размеры частиц, марка и характеристики используемого графита). Для проверки этого утверждения исследовали влияние концентрации ДФ в растворе хромирования на микротвердость полученных КП с графитом марки ГК-3 и обнаружили, что увеличение содержания графита в электролите негативно отражается на микротвердости покрытия (рис. 3).

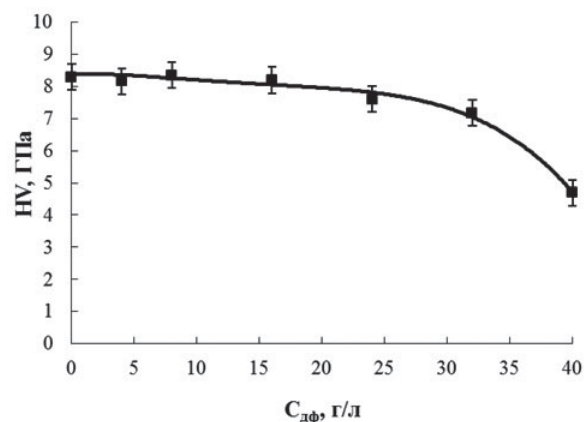


Рис. 3. Зависимость микротвердости КП хром-графит (ГК-3) от концентрации ДФ в растворе электролита

Fig. 3. Dependence of composite coatings chromium-graphite (GK-3) microhardness on the concentration of the dispersed phase in the electrolyte solution

Исследование физико-механических свойств покрытий показало, что изменение природы дисперсной фазы при концентрации 8 г/л не оказывает существенного влияния на относительную микротвердость (отношение микротвердости КП хром - графит ($HV_{кп}$) к микротвердости хромового покрытия без ДФ ($HV_{ср}$)) и на вязкость разрушения (K_{Ic}) получаемых КП, что видно из значений, указанных в таблице 3.

Таблица 3. Влияние природы дисперсной фазы на относительную микротвердость и вязкость разрушения покрытий

Table 3. Influence of dispersed phase nature on the coatings relative microhardness and fracture toughness

$C_{дф} = 8 \text{ г/л}$	ГК-3	С-1	ГСЧ	ДНА	Таунит-М
$HV_{КП}/HV_{Cr}$	0,89	0,91	1,02	1,05	1,02
$K_{Ic}, \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$	0,4	0,39	0,37	0,38	0,39

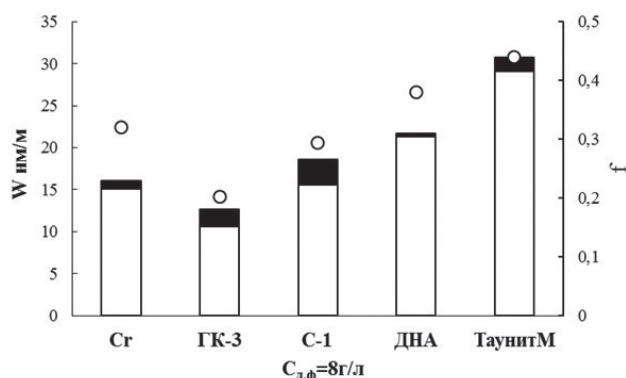


Рис. 4. Зависимость интенсивности износа (W) и коэффициента трения (f) в трибоконтакте от природы ДФ в КП. ■ – Интенсивность износа покрытия; □ – интенсивность износа контртела; ○ – коэффициент трения.

Fig. 4. Dependence of wear rate (W) and friction coefficient (f) in tribocontact on the nature of dispersed phase in the composite coating

■ - W of coatings; □ - W of material; ○ - Friction coefficient

Влияние природы дисперсных добавок в композиционных покрытиях на интенсивность износа и коэффициент трения показаны на рис. 4.

Снижение коэффициента трения (f) в сравнении с покрытием без ДФ показали КП хром - графит марок ГК-3 и С-1 (в 1,6 и 1,1 раз). Наименьшее значение коэффициента трения трибоконтакта из всех исследуемых ДФ показал графит спектрально чистый (f = 0,16), что можно объяснить его малой зольностью. Тем не менее, по экономическим соображениям графит ГСЧ в отличие от других марок использовать для получения КП не целесообразно.

Для всех видов дисперсной фазы углерода, кроме графита марки ГК-3, наблюдается повышение суммарного износа по сравнению с покрытием без дисперсной фазы в электролите хромирования. Для графитов различных марок (ГК-3 и С-1) также наблюдается отличие в интенсивности износа. Вероятно, такие результаты для графита вызваны различной зольностью этих дисперсных фаз. Например, в графите марки ГК-3 зола составляет 3,7%, её цвет соответствует оксидам железа, которые могут проявлять смазывающее действие, а в графите марки С-1 – 1%, но цвет зо-

лы бело-серый, что может указывать на присутствие оксида кремния, вероятно оказывающего абразивное действие в трибоконтакте.

Заключение

В результате проведенного исследования показано, что:

- время прошедшее после осаждения композиционного покрытия хром – углерод играет важную роль при исследовании физико-механических характеристик КП, это видно из полученных данных измерений вязкости разрушения хромовых покрытий;

- природа дисперсной фазы при концентрации 8 г/л существенно не влияет на: выход по току, относительную микротвердость и вязкость разрушения полученных КП;

- композиционные покрытия, полученные в присутствии графита спектрально чистого и ГК-3, обладают низким коэффициентом трения (0,16 и 0,2 соответственно) по сравнению с покрытием чистым хромом, пониженной интенсивностью износа в условиях сухого трения при нагрузке 0,38 МПа;

- снижение суммарного износа и коэффициента трения трибоконтакта зависит не только от природы ДФ, но и от зольности добавляемого графита.

Благодарности

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

Коллектив авторов статьи благодарит за содействие в проведении исследования: ООО «Коллоидно-графитовые препараты» в лице директора Тумпарова О.Ф, зам директора по науке Мизера С.В, а также директора ООО «Нано-TechЦентр» д.т.н., профессора Ткачева А.Г.

Литература

1. Целуйкин В.Н. О структуре и свойствах композиционных электрохимических покрытий. Обзор // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 2. С. 171-184.

2. Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Baskevich A.S., Danilenko I.A., Konstantinova T.E., Danilov F.I. Electrodeposition of Fe and composite Fe/ZrO₂ coatings from a methanesulfonate bath // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2015. V. 51. № 1. P. 65-75
3. Исаков В.П., Лямкин А.И., Никитин Д.Н., Шалимова А.С., Солнцев А.В. Структура и свойства композиционных электрохимических покрытий хрома с наноалмазами // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2010. Т. 46. № 5. С. 506-509.
4. Железнов Е.В., Кузнецов В.В. Композиционные хромовые покрытия с ультрадисперсными частицами BN_{вюрц} и WC, получаемые из электролитов на основе Cr(VI) // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2017. Т. 25. № 1. С.34-40.
5. Винокуров Е.Г., Арсенкин К.В., Григорович К.В., Бондарь В.В. Электроосаждение модифицированных дисперсными частицами хромовых покрытий // *Защита металлов*. 2006. Т. 42. № 3. С. 312 – 316.
6. Винокуров Е.Г., Орлова Л.А., Степко А.А., Бондарь В.В. Получение и свойства неорганических композиционных покрытий с детонационными наноалмазами // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50. № 4. С. 390.
7. Поляков Н.А., Абрашов А.А., Паутов Д.В., Данилов А.И. Защитная способность композиционных хромовых покрытий из сульфатно-оксалатных растворов-суспензий Cr(III) с добавками наночастиц SiC, Al₂O₃, SiO₂ и MoS₂ // *Практика противокоррозионной защиты*. 2013. № 4(70). С. 63–65.
8. Joung, J.P. Codeposition of particulate matter with chromium // *Plating Surf.Finish*. 1975. № 62(4). P. 348-349.
9. Ващенко С.В., Соловьева З.А. Электроосаждение износостойких хромовых покрытий из электролитов с ультрадисперсными алмазными порошками // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1992. Т. 1. № 5-6. С. 45-48.
10. Бородин И.П., Шатов Ю.С., Ширяев В.Ю., Щеренкова И.С. Структура и свойства хромовых покрытий с наноалмазными упрочняющими частицами // *Наноиндустрия*. 2011. № 2. С. 40 – 43
11. Мандич Н.В., Дэннис Д.К. Соосаждение ультрадисперсных частиц алмаза с хромом// *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2002, Т. X. №1. С. 17-19.
12. Целуйкин В.Н. Канафьева О.А. Получение и свойства композиционных покрытий хром - углеродные нанотрубки // *Химическое и нефтегазовое машиностроение*. 2015. № 1. С. 37-38.
13. Rekha M.Y., Punith Kumar M.K., Srivastava C. Electrochemical Behaviour of Chromium-Graphene Composite Coatings // *RSC Advances*. 2016. № 6(67). P. 62083-62090.
14. Елинек Т.В. Успехи в гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 1998-1999 гг. // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2000. Т. 8. № 2. С. 9-15.
15. Дегтярев М.Г., Поликарпов А.В. Антифрикционные покрытия с твердыми смазками при восстановлении деталей машин // *Вестник ОрелГАУ*. 2010. №1(22). С. 9-10.
16. Narayan R., Narayana V.H. Electrodeposited Chromium-Graphite Composite Coatings // *Electrochemical science and technology*. 1981. V. 128. № 8. P. 1704-1708.
17. Yar-Mukhamedova G.Sh. Investigation of the texture of composite electrodeposited chromium – carbon coatings // *Materials Science*. 2000. V. 36. № 5. P. 752 – 754.
18. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements // *Journal of the American Ceramic Society*. 1981. № 9. P. 533–538.

References

1. Tseluikin V.N. On the structure and properties of composite electrochemical coatings. A review // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016. V. 52. № 2. P. 171-184.
2. Protsenko V.S., Vasil'eva E.A., Smenova I.V., Baskevich A.S., Danilenko I.A., Konstantinova T.E., Danilov F.I. Electrodeposition of Fe and composite Fe/ZrO₂ coatings from a methanesulfonate bath // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2015. V. 51. № 1. P. 65-75
3. Isakov V.P., Lyamkin A.I., Nikitin D.N., Shalimova A.S., Solntsev A.V. Structure and properties of chromium-nanodiamond composite electrochemical coatings // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2010. V. 46. № 5. P. 578-581
4. Zheleznov E.V., Kuznetsov V.V. Chromium-based composite coatings deposited from Cr (VI) baths containing ultradispersed particles of BNWuerzie and WC // *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 2017. V.25. № 1. P. 34-40.
5. Vinokurov E.G., Arsenkin K.V., Grigorovich K.V., Bondar V.V. Electrodeposition of chromium coatings modified with dispersed particles // *Protection of Metals*. 2006. V. 42. № 3. P. 312 – 316.
6. Vinokurov E.G., Orlova L.A., Stepko A.A., Bondar V.V. Synthesis and properties of inorganic composite coatings containing detonation

- nanodiamonds // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. № 4. P. 480-483.
7. Poliakov N.A., Abrashov A.A., Pautov D.V., Danilov A.I. The protective ability of composite chromium coatings from sulfate-oxalate solutions of Cr (III) suspensions with additions of SiC, Al₂O₃, SiO₂ and MoS₂ nanoparticles // Praktika protivokorroziionnoi zashchity. 2013. № 4(70). P. 63-65.
8. Joung, J. P. Codeposition of particulate matter with chromium // Plating Surf.Finish. 1975. № 62(4). P. 348-349.
9. Vashchenko S.V., Soloveva Z.A. Electrodeposition of wear-resistant chrome coatings from electrolytes with ultradisperse diamond powders // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 1992. V. 1. № 5-6. P. 45-48.
10. Borodin I.P, Shatov Iu.S, Shiriaev V.Iu, Shcherenkova I.S. Structure and properties of chromium coatings with nanodiamond reinforcing particles // Nanoindustriia. 2011. № 2. P. 40 - 43
11. Mandich N.V., Dennis J.K. Codeposition of Nanodiamonds with Chromium // Metal Finishing, 2001, V.99. № 6. P. 117-119.
12. Tseluikin V.N., Kanaf'eva O.A. Preparation and properties of composite chromium-carbon nanotube coatings // Chemical and Petroleum Engineering. 2015. V. 51. №. 1-2. P. 54-57.
13. Rekha M. Y., Punith Kumar M. K., Srivastava C. Electrochemical Behaviour of Chromium-Graphene Composite Coatings // RSC Advances. 2016. № 6(67). P. 62083-62090.
14. Elinek T.V. Advances in galvanotechnics. Review of the world literature for 1998-1999 // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2000. V. 8. № 2. P. 9-15.
15. Degtiarev M.G., Polikarpov A.V. Antifriction coatings with solid lubricants during the restoration of machine parts // Vestnik OrelGAU. 2010. №1 (22). P. 9-10.
16. Narayan R., Narayana B.H. Electrodeposited Chromium-Graphite Composite Coatings // Electrochemical science and technology. 1981. V. 128. № 8. P. 1704-1708.
17. Yar-Mukhamedova G.Sh. Investigation of the texture of composite electrodeposited chromium - carbon coatings // Materials Science. 2000. V. 36. №. 5. P. 752 - 754.
18. Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements // Journal of the American Ceramic Society. 1981. № 9, P. 533-538.

Сведения об авторах

Графушин Роман Владимирович, ст. преподаватель кафедры стандартизации и инженерно-компьютерной графики. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская площадь, д.9; тел. +7(926)703-54-32; e-mail: RGrafushin@muctr.ru

Махина Вера Сергеевна, студентка кафедры инновационных материалов и защиты от коррозии. РХТУ им. Д.И. Менделеева; e-mail: frau.mahina@yandex.ru

Винокуров Евгений Геннадьевич, д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, руководитель Научно-образовательного центра перспективных материалов и технологий. РХТУ им. Д.И. Менделеева. e-mail: vin-62@mail.ru

Бурухина Татьяна Федоровна, к.п.н., доцент РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Information about authors

Grafushin Roman V., Senior Lecturer, Dept. of Standardization and computer graphics, D.Mendeleyev University Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miusskaya Sq., 9; tel. +7(926)703-54-32; e-mail: RGrafushin@muctr.ru

Makhina Vera S., student Dept. Innovative materials and corrosion protection, D.Mendeleyev University Chemical Technology of Russia; e-mail: frau.mahina@yandex.ru

Vinokurov Evgenii G. Doctor of Sc., Professor Dept. of Analytical Chemistry, head of the Scientific and Educational Center for Advanced Materials and Technologies, D.Mendeleyev University Chemical Technology of Russia, Moscow; e-mail: vin-62@mail.ru

Burukhina Tatiana F. Cand. of Sc. Ass. Prof., D.Mendeleyev University Chemical Technology of Russia, Moscow

Библиографическое описание статьи для цитирования

Графушин Р.В., Винокуров Е.Г., Махина В.С., Бурухина Т.Ф. Электроосаждение и физико-механические свойства композиционных покрытий на основе хрома с различными модификациями углерода // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26, № 2. С. 26-32

Grafushin R.V., Vinokurov E.G., Makhina V.S., Burukhina T.F. Electrodeposition and physico-mechanical properties of composite coatings based on chrome with various carbon modifications // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2018. V. 26. № 2. P. 26-32.

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 получают 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



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



Сделано в России

РТС  RCS
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:

1. 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)
2. Управление параметрами работы:
 - ✓ Ток
 - ✓ Напряжение
 - ✓ Полярность
 - ✓ Запуск/останов
 - ✓ Запуск программы
3. Просмотр и редактирование программ (как встраиваемых в АВ, так и хранимых в ПК).
4. Протоколирование выбранных пользователем параметров АВ.
5. Ведение архива протоколов (хранение, визуализация, экспорт в файл, вывод на печать).
6. Работа с диагностическими данными (сбор, хранение, визуализация, экспорт в файл для целей удаленной диагностики, импорт из файла).
7. Возможность управления несколькими АВ одновременно.
8. Несколько уровней пользователей: оператор, технолог, администратор; управление доступом к функциональным блокам программы.

RS-485/ Ethernet/ Modbus



Способы коммуникации:

1. Подключение к АВ по выбору пользователя:
 - RS-485
 - TCP/IP
2. 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/>.

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

TAGAT.RU



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

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

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

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



ПЛАНИРОВАНИЕ

ПРОЕКТИРОВАНИЕ

ПРОИЗВОДСТВО

РЕЗУЛЬТАТ

ПОДДЕРЖКА

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

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



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

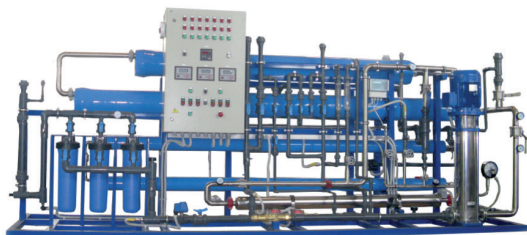
ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

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

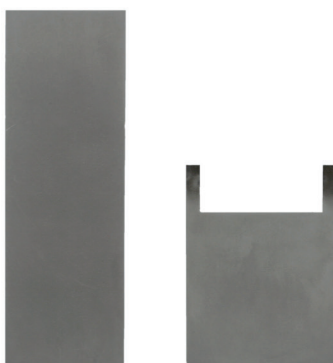
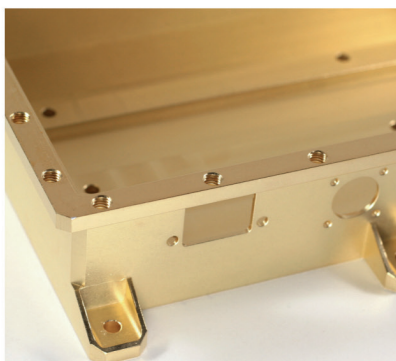


Научно-производственное предприятие «ЭКОМЕТ»

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

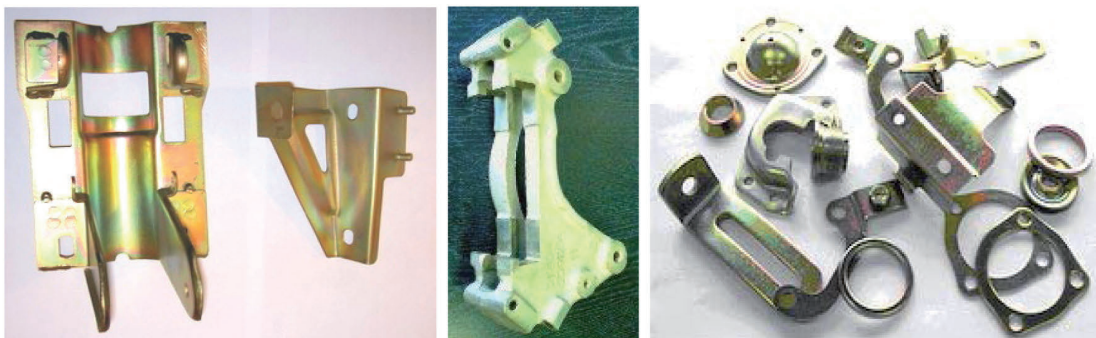
Почтовый адрес: 119071, г. Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корпус 4, ИФХЭ РАН, «ЭКОМЕТ»
Тел./факс: (495) 955-45-54, 955-40-33, 954-86-61
Электронная почта: info@ecomet.ru • Интернет: www.ecomet.ru или ecomet.ru

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»

УДК 66.087.97.621.35

Применение электромембранных процессов для стабилизации и регулирования состава растворов в электролизерах

Кругликов С.С.

РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, РФ, 125047, Миусская пл., дом 9

Ключевые слова: электромембранные процессы, электрохимическая регенерация, стабилизация рН, безотходные процессы

Рассмотрена группа процессов, используемых в гальванотехнике и производстве печатных плат, с точки зрения возможности превращения их в безотходные, с замкнутым технологическим циклом на основе применения электромембранной технологии. На примере сернокислого электролита меднения, в котором катодный и анодный выходы по току практически равны 100%, проведен анализ концентрационных изменений для всех компонентов раствора, имеющих место в процессе катодного осаждения и анодного растворения меди. Используя этот простой пример, проанализированы концентрационные изменения в более сложных системах, где на электродах возможно протекание нескольких параллельных процессов. Приведены примеры применения электромембранной технологии в нескольких электрохимических системах.

Application of Electromembrane Processes for the Stabilization and Control of Process Solutions in Electrolytic Cells

Kruglikov S.S.

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

Keywords: electromembrane process, electrolytic regeneration, pH correction, closed-loop processes

Changes in the composition of solutions caused by the built-up of electrode reactions products, by the consumption of reagents and by the migration of ions have been discussed in detail for a number of processes. If natural convection in the whole electrolytic cell is prevented in some way, the changes in the composition of solutions in the cathodic and anodic zones are gradually increasing even in cases, when the same metal is deposited at the cathode and dissolved at the anode, i. e., the overall reaction in the process is absent (Fig.1). The use of porous diaphragms and ionexchange membranes allows to separate solutions in the cathodic and anodic zones, to remove and to introduce particular ions, to stabilize the composition of solution or to change it, if necessary. Continuous regeneration of passivating solutions for the treatment of zinc-plated parts (Fig. 2) and the purification of chromium-plating baths (Fig. 3) are given as examples of processes based on electromembrane methods and used in electroplating industry.

Введение

При проведении любой катодной или анодной электрохимической реакции всегда существует оптимальный состав электролита, с которым непосредственно контактируют, соответственно, катод и анод. В тех случаях, когда эти оптимальные составы существенно различаются для катодной и анодной реакций, приходится использовать католиз и анолиз, разные по химическому составу и, во избежание их самопроизвольного смешения, применять те или иные приемы, предотвращающие их самопроизвольное смешение, но одновременно не препятствующие переносу заряженных частиц (в данном случае ионов) из одного раствора в другой: катионов – из анолита в католиз, анионов – из католита в анолиз [1-5].

В тех редких случаях, когда на катоде и аноде идет одна и та же электрохимическая реакция, и при этом катодный и анодный выходы по току равны 100%, усредненный состав электролита не изменяется в процессе электролиза. Однако в отсутствие специального механизма, обеспечивающего эффективное усреднение состава раствора в прикатодной и прианодной зонах, концентрации одних и тех же веществ в прикатодной и прианодной зонах раствора могут существенно различаться. Рассмотрим проявление этих эффектов на конкретном примере процесса электрохимического меднения в серноокислом электролите [6,7]

Концентрационные изменения состава растворов в отсутствие суммарной электрохимической реакции

Электролит содержит сульфат меди и серную кислоту. На катоде идет реакция разряда ионов меди, которые являются расходующимся компонентом раствора, и образование катодного осадка металлической меди:



В результате этой реакции в прикатодной зоне раствора снижается концентрация катионов меди. Одновременно к катоду перемещаются катионы меди под действием электрического поля (миграция) и перепада концентрации (диффузия). Хотя катионы водорода не принимают участия в катодном процессе, их движение к катоду под действием электрического поля неизбежно ведет к росту их концентрации в прикатодной зоне раствора, который будет продолжаться до тех пор, пока скорость их диффузии в направлении от катода не сравняется со скоростью их миграции к катоду. Ионы сульфата, как и ионы водорода, не принимают участия в катодной реакции. С другой стороны, после включения тока начинается их движение (миграция) в направлении от катода под действием электрического поля и параллель-

но ускоряется их диффузия к катоду в результате снижения их концентрации в прикатодной зоне.

Такие же рассуждения, но уже для прианодной зоны раствора приводят к аналогичным выводам, но с противоположными знаками для направления движения ионов, градиентов их концентраций и градиента потенциала в прианодной зоне раствора.

Соблюдение баланса между скоростями разряда, диффузии и миграции всех трех видов ионов и установление не изменяющегося в процессе электролиза стационарного распределения их концентраций в прикатодной и прианодной зонах раствора обеспечивается автоматическим выполнением условия электронейтральности раствора – «на любом расстоянии от электродов в любой момент времени суммарная эквивалентная концентрация всех видов катионов равна суммарной эквивалентной концентрации всех видов анионов [8].

Из приведенных выше рассуждений следует, что электрическое поле в приэлектродных зонах раствора должно отличаться от поля в растворе вдали от электродов, что указывает на возникновение объемного электрического заряда в растворе вблизи от катода и анода и соответствующего дополнительного слагаемого в суммарном градиенте потенциала, имеющего ту же природу, что и диффузионный потенциал, возникающий на границе соприкосновения более разбавленного и более концентрированного растворов одного и того же электролита.

Необходимо подчеркнуть, что на первом этапе анализа концентрационных изменений в электролите, возникающих при проведении электролиза, специально выбрана система, для которой отсутствует суммарная электрохимическая реакция, то есть усредненный состав раствора в электрохимической ячейке не изменяется в ходе электролиза. Однако даже в такой системе при проведении процесса в условиях, которые предотвращают самопроизвольное усреднение состава раствора в электролизере, эти изменения происходят не только в тонком слое раствора, непосредственно примыкающего к катоду и аноду, но и во всем объеме электролизера. Схема конструкции электролизера, показанная на рис. 1, иллюстрирует это положение.

В процессе электролиза плотность раствора в прианодной зоне увеличивается (растет концентрация сульфата меди), а в прикатодной зоне уменьшается. Такое изменение плотности препятствует возникновению естественной конвекции, которая, как известно, является одним из проявлений закона Архимеда. В то же время отсутствие каких-либо перегородок между раствором в прикатодной и прианодной зонах не препятствует диффузии и миграции ионов. Конечным результатом процесса электролиза является образование в верхней половине электролизера раствора серной кислоты, содержащего сульфат

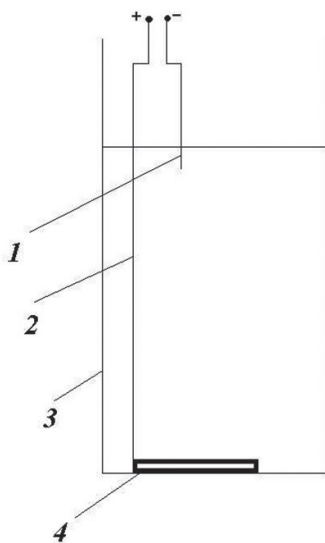


Рис. 1. Схематическое изображение электролизера с двумя медными электродами и электролитом, содержащим сульфат меди и серную кислоту. 1 – корпус электролизера; 2 – катод; 3 – анод; 4 – токоподвод к аноду

Fig.1. Electrolytic cell with two copper electrodes and the solution containing copper sulfate and sulfuric acid: 1. - the cell; 2. - cathode; 3. - anode; 4. - current lead to the cathode

меди в количествах, обеспечивающих разряд ионов меди на катоде со скоростью ниже предельной диффузионной плотности тока. В нижней части электролизера концентрация сульфата непрерывно возрастает в процессе электролиза и может даже достигнуть предельной величины – кристаллизации медного купороса.

Ниже рассмотрены методы, основанные на использовании электромембранных процессов и позволяющие решить сформулированную выше задачу – регулировать состав рабочих растворов в электролизерах, в том числе, стабилизировать их состав, по возможности близким к оптимальному. Практически это означает, что используемые приемы должны обеспечить полное или частичное удаление из раствора одних его компонентов и добавление других.

Регенерация растворов на основе соединений шестивалентного хрома, применяемых для химической обработки материалов

Хроматные растворы используются в гальванотехнике для формирования пассивирующих пленок на поверхности оцинкованных и кадмированных деталей [8], для пассивирования меди и ее сплавов, для наполнения оксидных пленок на алюминии и его сплавов, для обработки поверхности полимеров перед их химической металлизацией, а также для удаления недоброкачественных металлических покрытий с поверхности деталей [9–13].

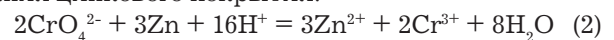
Независимо от природы материала, проходящего обработку в хроматном растворе, изменения состава хроматного раствора в процессе его эксплуатации протекают по одной и той же схеме:

Хромат окисляет материал обрабатываемой поверхности.

Хромат и продукты его восстановления – соединения трехвалентного хрома накапливаются в растворе и частично включаются в состав пленки, образующейся на обрабатываемой поверхности.

В растворе снижается содержание свободной кислоты.

Основную химическую реакцию при взаимодействии хромата с поверхностью детали можно рассмотреть на примере процесса пассивирования цинкового покрытия:



Продукты реакции – ионы хрома(III) и цинка частично накапливаются в растворе, а частично входят в состав пленки, образующейся на поверхности обрабатываемых деталей.

В процессе эксплуатации растворов хроматирования производится периодическая корректировка их состава добавлением хромата и минеральных кислот. Однако по данным разработчиков и поставщиков хроматных растворов во избежание ухудшения качества хроматной пленки и ее защитной способности не рекомендуется допускать увеличения концентрации ионов цинка в растворе свыше 15 г/л. Скорее всего в действительности подлинным ограничителем для дальнейшей эксплуатации является рост концентрации не ионов цинка, а трехвалентного хрома, поскольку концентрация последних оказывает непосредственное воздействие на окислительно-восстановительный потенциал, а он, в свою очередь, управляет всеми окислительно-восстановительными процессами на границе металл/раствор. Так как накопление ионов трехвалентного хрома и цинка всегда находится в молярном соотношении 2:3, то при эксплуатации растворов хроматной обработки цинка вполне можно использовать данные регулярного аналитического контроля концентрации ионов цинка, а не ионов трехвалентного хрома.

При эксплуатации любых растворов в любых процессах всегда желательно поддерживать оптимальный состав рабочего раствора. Для хроматных растворов это условие невозможно выполнить, если ограничиться только добавлением в раствор расходуемых компонентов (хромата и кислоты), не удаляя из него ионы цинка и трехвалентного хрома. Удаление из раствора ионов цинка и трехвалентного хрома достигается путем сочетания процессов миграционного переноса ионов цинка и трехвалентного хрома из рабочего раствора во вспомогательный раствор-катодит и

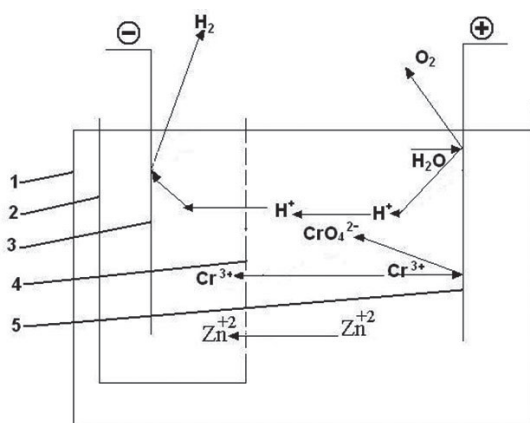
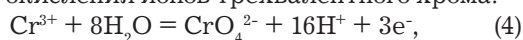


Рис. 2. Схема процесса регенерации хроматных растворов (на примере раствора пассивирования оцинкованных деталей): 1. – корпус электролизера; 2. – катодная камера; 3. – катод; 4. – катионообменная мембрана; 5. – анод

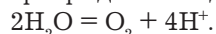
Fig.2. Regeneration of chromate-based solutions (e.g. zinc passivating solution): 1. – the cell; 2. – cathodic chamber; 3. – cathode; 4. – cation-exchange membrane; 5. – anode

окисления ионов трехвалентного хрома в хромат непосредственно в рабочем растворе на помещенном туда нерастворимом аноде (см. рис. 2).

Необходимое подкисление рабочего раствора при этом будет частично осуществляться в ходе реакции окисления ионов трехвалентного хрома:



а частично – при разряде на аноде молекул воды:



До изобретения и промышленного выпуска ионообменных мембран анолит, представляющий собой регенерируемый хроматный раствор, отделяли от вспомогательного раствора – католита, содержавшего серную кислоту [14], с помощью пористой керамической диафрагмы, пропускавшей ионы, но препятствующей смешиванию анолита и католита. С целью уменьшения протекаемости и устранения возможности фильтрации растворов под действием разности их уровней в католите и анолите сухую диафрагму замачивали в растворе силиката натрия (в «жидком стекле»), а затем переносили в раствор серной кислоты. В результате такой обработки существенно снижалась пористость и практически полностью устранялась возможность фильтрации. Обработанную диафрагму хранили в воде или растворе серной кислоты.

Использование катионообменных мембран позволило улучшить показатели процесса (увеличить числа переноса катионов, в том числе и цинка, мигрирующих из анолита в католит, а также проектировать установки, рассчитанные на высокую производительность с площадью мембран, измеряемой квадратными метрами, а не дециметрами. Эксплуатация двух таких установок,

рассчитанных на силу тока 200–300 А, была начата в 1993 г (Германия) и 1995 г (США).

В России таких установок пока нет – в эксплуатации на многих предприятиях используются только ПЭМы – погружные электрохимические модули, устанавливаемые у внутренней стенки ванны хроматной обработки. Площадь мембраны в ПЭМе – 5–12 дм², соответственно, максимальная сила тока 20–30 А. В зависимости от состава хроматного раствора применяют различные анодные материалы – свинец, платинированный титан или ниобий, диоксид свинца на различной подложке [3–5].

Скорость миграционного переноса через мембрану конкретного вида ионов не может превышать предельную величину их диффузионного потока через диффузионный слой, возникающий на границе мембрана/раствор. Поэтому максимальная скорость удаления ионов цинка из раствора хроматирования будет увеличиваться пропорционально росту их концентрации в хроматном растворе. Это означает, что с целью снижения удельных затрат электроэнергии и повышения производительности конкретной установки целесообразно проводить процесс в таких условиях, чтобы концентрация ионов цинка в регенерируемом растворе поддерживалась в диапазоне 50–80% от предельного допустимого значения.

Недостатком описываемой в данной статье и используемой в промышленности технологии является потеря существенной доли ионов трехвалентного хрома, которые переносятся через мембрану в католит вместе с ионами цинка вместо того, чтобы окислиться на аноде и превратиться таким образом в ионы хромата. Перешедшие в католит ионы трехвалентного хрома – это не только потери ценного компонента технологического раствора, но и дополнительный загрязнитель сточных вод от участка цинкования. Один из возможных путей решения этой проблемы – изменение на определенном этапе режима корректировки католита периодическим добавлением серной кислоты. Для снижения энергозатрат и исключения возможности образования цинковых дендритов, повреждающих мембрану, процесс регенерации раствора обычно проводят, поддерживая рН католита в диапазоне 0–1 путем периодического добавления серной кислоты. При таких условиях осаждения цинка на катоде не происходит. Согласно предлагаемой схеме процесса стабилизацию рН католита на уровне 0–1 прекращают, когда в католите накопится достаточное количество катионов хрома. Дальнейшее добавление кислоты ведут в таком режиме, чтобы значение рН католита находилось в пределах 2–4. Из такого раствора цинк практически полностью извлекается в виде металла. После удаления ионов цинка добавлением щелочного

реагента, например, карбоната натрия, можно осадить гидроксид хрома и перенести его в анолит.

Очистка электролита хромирования от ионов железа

Ионы железа попадают в электролиты хромирования на основе хромовой кислоты во время выдержки стальных деталей без тока с целью их прогрева и активирования их поверхности. С целью более эффективного активирования иногда даже применяют кратковременный анодный импульс тока [3-5,16]. Постепенное накопление ионов железа ухудшает работу электролита, а при концентрации свыше 10 г/л электролит выходит из строя. Предложены два варианта электромембранного метода очистки: (1) - миграционный перенос ионов железа из загрязненного электролита (анолита) через катионообменную мембрану в католит – вспомогательный раствор и (2) -перенос анионов хромата из промежуточной камеры через анионообменную мембрану в анолит. Для варианта (1) используется схема процесса, показанная на рис.2. Схема процесса для варианта (2) показана на рис. 3.

Католит в этом варианте процесса представляет собой раствор серной кислоты и отделяется от промежуточной камеры катионообменной мембраной [3, 5, 15].

В первом варианте меньше энергозатраты, однако его максимальная эффективность при очистке электролита без его предварительного разбавления достигается лишь при условии использования катионообменных мембран, обладающих

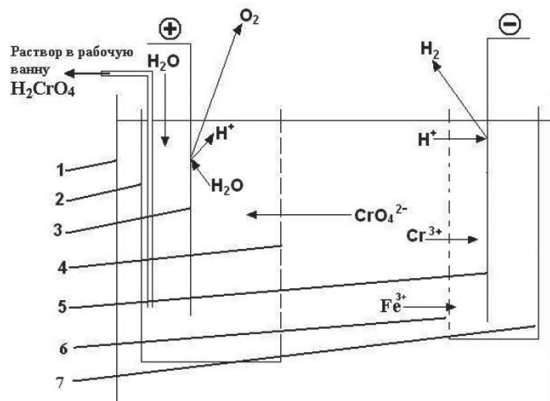


Рис. 3. Схема процесса очистки электролита хромирования от ионов железа в трехкамерном электролизере с анионообменной и катионообменной мембранами; 1 – корпус электролизера; 2 – анодная камера; 3 – анод; 4 – анионообменная мембрана; 5 – катод; 6 – катионообменная мембрана; 7 – катодная камера

Fig.3. Removal of iron ions from chromium plating solution using three-chamber cell with cation- and anion exchange membranes; 1. – the cell; 2. – anode chamber; 3. – anode; 4. – anion exchange membrane; 5. – cathode; 6. – cation exchange membrane; 7. – cathode chamber

щих достаточной устойчивостью в неразбавленном электролите хромирования – мембран “Nafion”.

Рассмотренные примеры иллюстрируют иллюстрирует тезис о том, что применение электромембранных методов в гальванотехнике позволяет практически любой процесс превратить в безотходный либо обеспечить отсутствие в отходах высокотоксичных соединений, таких как гидроксиды тяжелых металлов. Рассмотренный ниже процесс иллюстрирует это положение на примере растворов, содержащих медь.

Регенерация и утилизация травильных растворов, применяемых для травления меди и ее сплавов

До изобретения печатных плат для так называемого «блестящего» травления поверхности изделий, изготовленных из меди и сплавов на ее основе, использовали концентрированные растворы на основе смеси азотной и серной кислот, в которые дополнительно вводили ионы хлорида в виде хлорида натрия или соляной кислоты [6].

Эксплуатацию таких растворов (с периодической корректировкой добавлением концентрированных кислот) обычно ведут до тех пор, пока существенная доля объема ванны с травильным раствором не будет заполнена кристаллами солей меди.

Применение электромембранного метода на двух этапах процесса позволило устранить образование медь-содержащих отходов. Первый этап – это катодное осаждение меди из отработанного раствора. Большую часть содержащейся в нем кислоты предварительно нейтрализуют добавлением щелочного реагента. Катионообменная мембрана отделяет католит от анолита для предотвращения выделения на аноде хлора и для снижения скорости износа покрытия на поверхности титанового или ниобиевого анода.

Второй этап – это извлечение меди из ванны первой промывки в непроточной воде (ванны улавливания). Здесь также используется катионообменная мембрана для разделения католита и анолита.

С появлением печатных плат начата эксплуатация целой гаммы травильных растворов для травления меди: щелочные с хлоридом аммония, щелочные с сульфатом аммония, кислые с хлоридом железа, кислые с хлоридом меди, кислые с персульфатом аммония или пероксидом водорода.

Для утилизации и регенерации перечисленных растворов разработана группа процессов: электролиз без разделения катодного и анодного пространств (щелочные аммиачные растворы), экстракционный процесс + электроосаждение меди (щелочные и кислые растворы) [18,19]. Эти процессы рассчитаны на высокую производительность и, соответственно, требуют значительных капиталовложений

Для небольших объемов производства печатных плат вполне пригодны электромембранные процессы, суть которых независимо от типа травильного раствора – одна и та же. Регенерируемый или утилизируемый травильный раствор находится в катодной камере электролизера с катионообменной мембраной [20]. Анодная камера в зависимости от типа процесса может содержать раствор серной кислоты (все травильные растворы на сульфатной основе и некоторые варианты процесса с хлоридными растворами), либо травильный раствор, уже прошедший электрохимическую обработку в катодной камере. В данном случае цель анодной обработки травильного раствора – регенерация окислителя – ионов двухвалентной меди или трехвалентного железа.

Стабилизация pH слабокислых и слабощелочных растворов

В процессах электроосаждения металлов используются как растворимые, так и нерастворимые аноды [10, 11, 17]. При работе нерастворимого анода анодной реакцией является разряд ионов гидроксила (щелочные растворы) или молекул воды (кислые, нейтральные и слабощелочные растворы). В процессе электролиза в щелочных растворах снижается концентрация гидроксил-ионов, а в остальных случаях раствор постепенно становится все более кислым – согласно закону Фарадея каждый амперчас добавляет в электролит приблизительно 0,04 эквивалента кислоты. Если этот процесс постепенного изменения кислотности является нежелательным, то нерастворимый анод можно отделить от катода анионообменной мембраной и тогда подкисление католита прекратится – оно переместится в анодную камеру.

В тех случаях, когда анодный выход по току для реакции растворения металла существенно выше катодного выхода по току, в электролите непрерывно растет концентрация ионов осаждаемого металла и снижается его кислотность. Эти нежелательные изменения состава раствора можно компенсировать аналогичным образом. Для этого используют дополнительный нерастворимый анод, который отделяют от католита катионообменной мембраной. В процессе электролиза через это анод должна проходить доля общего тока, равная разнице между катодным и анодным выходом по току осаждаемого металла. Дополнительный нерастворимый анод отделяют от католита катионообменной мембраной, а в качестве анолита используют разбавленный раствор той кислоты, анионы которой присутствуют в католите.

Электромембранные технологии предлагают целый спектр возможностей управления составом технологических растворов, не создающий никаких дополнительных отходов и не требующий суще-

ственного дополнительного расхода реагентов. Как известно, основной ресурс, потребляемый электромембранными процессами – электроэнергия.

Подводя итог для рассмотренных выше явлений и процессов, можно констатировать, что для решения задачи стабилизации оптимального состава раствора, контактирующего с данным электродом, может потребоваться непрерывная или достаточно частая периодическая корректировка его состава путем частичного, а иногда и полного удаления определенных компонентов, которые накапливаются в ходе электролиза, а также непрерывное или частое периодическое добавление тех, которые расходуются в процессе электролиза и являются необходимыми участниками целевого процесса. Электромембранные процессы позволят заменить периодический ручной контроль и корректировку состава раствора непрерывным и к тому же легко поддающимся автоматизации.

Литература References

1. Кругликов С.С., Ануфриев А.Ф., Пиллат О., Электрохимическая регенерация растворов хроматирования, в сб. «Экологические проблемы в гальваническом производстве», Материалы семинара, МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, М., 1992, с. 84-89.
[Kruglikov S.S., Anufriev A.F., Pillath O., Electrochemical Regeneration of Chromating Solutions, in “Environmental Problems in Electroplating”, Proc. of conf., MDNNP “Dzerzhinski”, M. 1992, p/ 84-89].
2. Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Кругликова Е.С., Невмятуллина Х.А. Использование анодов из неблагородных металлов в процессе электрохимической утилизации растворов для химического нанесения твердых покрытий никель-фосфор, Гальванотехника и обработка поверхности, 2014, т. 22, № 3, с. 57-58.
[Kruglikov S.S., Nekrasova N.E., Kruglikova R.S., Nevmyatullina Kh. A., The Use of Anodes Made of Non-noble Metals in the Electrochemical Utilization of Solutions for the Electroless Deposition of Hard Nickel-Phosphorous Coatings, Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti, 2014, v. 22, No 3, P. 57-58].
3. Кругликов С.С., Применение электромембранных процессов в технологии электрохимического хромирования Мембраны и мембранные технологии, 2016, т.6, № 3, с. 305-312.
[Kruglikov S.S., Application of Electromembrane Processes in Chromium Electroplating Technology, 2016, v. 56, No 10, p. 976-983].
4. Кругликов С.С., Тележкина А.В., Капустин Е.С., Кравченко Д.В., Анодные материалы для электролиза хроматно-нитратных растворов,

- Гальванотехника и обработка поверхности 2017, т. 25, № 4, с. 37-40. [Kruglikov S.S., Telezhkina, Kapustin E.S., Kravchenko D.V., Anode Materials for the Use in Chromate-Nitrate Solutions, 2016, v. 25, No 4, p. 37-40].
5. Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Brodski V.A., Gubin A.F., Nekrasova N.E., Kruglikova E.S., The Use of Immersed Electrochemical Modules in Plating Shops for the Regeneration of Process Solutions and Purification of Rinse Water in Reclaim Tanks, *Galvanotechnik*, 2018, v. 109, Nr 2, S. 246-252.
- Kruglikov S.S., Kruglikova E.S., Kolesnikov V.A., Brodski V.A., Gubin A.F., Nekrasova N.E., *Journal of Electrochemistry and Plating Technology*, 2018, No 2.
6. Инженерная гальванотехника в приборостроении ред. А.М. Гинберг, «Машиностроение»б Мю. 1974, 560 с. [Plating Engineering Handbook, Ed. by A.M. Ginberg, Mashinostroenie, M., 1974, 560 p.]
7. Мельников П.С., Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении, «Машиностроение», М., 1979, 296 с. [Melnikov P.S., Plating in Machine Building Handbook, Mashinostroenie, M., 1979, 296 p.]
8. Теоретическая электрохимия, (Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шохина А.И., Тимаков А.М.), «Студент», М., 2013, 496 с. [Theoretical Electrochemistry, (Rotinyan A.L., Tikhonov K.I., Shokhina A.I., Timakov A.M.), "Student", M., 2013, 496 p.]
9. Скопинцев В.Д., Оксидирование алюминия и его сплавов, РХТУ им. Д.И.Менделеева, М., 2015, 120 с. [Skopintsev V.D., Oxidizing of Aluminium and Its Alloys, RHTU im. Mendeleeva, M., 2015, 120 p.]
10. Лайнер В.И., Защитные покрытия металлов, «Металлургия», М., 1974, 560 с. [Lainer V.I., Protective Metal Coatings, "Metallurgiya", 1974, 560 p.]
11. Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т., Основы гальваностегии, ч. 2, Metallurgizdat, М., 1957, 648 с. [Lainer V.I., Kudryavtsev N.T., Fundamentals of Electroplating, part 2, "Metallurgizdat", M., 1957, 648 p.]
12. Федотьев Н.П., Грилихес С.Я., Электрохимическое травление, полирование и оксидирование металлов, «Машгиз», М., 1957, 239 с. [Fedotyev, Grilikhes S.Ya., Electrochemical Etching, Polishing and Oxidizing of Metals, "Mashgiz", M., 1957, 239 p.]
13. Гальванические покрытия в машиностроении, справочник, т. 2, ред. Шлугер М.А., «Машиностроение», М., 1985, 248 с. [Electroplating in Machinebuilding, Ed. Shluger M.A., "Mashinostroenie", M., 1985, 248 p.]
14. Хомяков В.Г., Машовец В.П., Кузьмин Л.Л. Технология электрохимических производств, ГНТИХЛ, М.-Л., 1949, 677 с. [Khomyakov V.G., Mashovets, Kuzmin L.L., Electrochemical Engineering, GNTIHL, M.-L., 1949, 677p.]
15. Кругликов С.С., Колотовкина Н.С., Применение погружных электрохимических модулей для очистки электролитов хромирования от ионов железа и других катионных примесей, Гальванотехника и обработка поверхности, 2013, т. 21, № 3, с. 63-66 [Kruglikov S.S., Kolotovkina N.S., The Use of Immersed Electrochemical Modules for the Purification of Chromium Plating Solutions from Iron Ions and Other Cationic Impurities, *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*, 2013, v. 21, No 3, p. 63-66]
16. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н. Электродитическое хромирование, «Глобус», М., 2007, 191 с. [Solodkova L.N., Kudryavtsev V. N., Electrolytic Chromium Plating, "Globus", M., 2007, 191 p.]
17. Виноградов С.С., Экологически безопасное гальваническое производство, «Глобус», М., 2002, 351 с. [Vinogradov S.S., Environmentally Safe Plating, "Globus", M., 2002, 351 p.]
18. Ильин В.А. Химические и электрохимические процессы в производстве печатных платб ВИНТИ, М., 1994, 142 с. [Il'in V.A., Chemical and Electrochemical Processes in the Manufacture of Printed Circuit Boards, VINITI, M., 1994, 142 p.]
19. Губин А.Ф., Колесников В.А. Кондратьева Е.С., Ильин В.И., Экстракционное извлечение меди из аммиачных сред, Химическая промышленность сегодня, 2012, № 6, с. 36-42. [Gubin A.F., Kolesnikov V.A., Kondrat'eva E.S., Il'in V.I., Copper Recuperation from Ammoniak Media by Extraction, *Khimicheskaya Promishlennost Segodnya*, 2012, No 6, p. 36-42]
20. Кругликов С.С., Коленников В.А., Губин А.Ф., Кондратьева Е.С., Способ электрохимической регенерации медно-аммиачного травильного раствораб Пат.РФ № 2620228, оп. 23.05.2017. [Kruglikov S.S., Kolesnikov V.A., Gubin A.F., Kondrat'eva E.S., Il'in V.I., Pat. RF No 2620228, publ. 23.05.2017/]

Сведения об авторах

Кругликов Сергей Сергеевич – профессор, д.х.н., кафедра Технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9; моб.тел.: +7916-616-96-99

Information about authors

Kruglikov Sergei S. – Dr.Sci., professor, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, RF, Miusskaya Sq., 9; skruglikov@mail.ru; mob.tel.: +7916-616-96-99

Научно-производственное предприятие "СЭМ.М"

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

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

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



ЦКН

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

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

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

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

CRS

INDUSTRIAL POWER EQUIPMENT



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

— Гарантия 2 года —

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



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

ХАРАКТЕРИСТИКИ		Q100	Q300	Q500
Выходные 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. 544.6.076.324.1:546.814

Исследование оксидных электродов на основе TiO_2 , RuO_2 и SnO_2 для процессов электрофлотации

Новиков В.Т., Колесников А. В., Исаев М.К., Гончарова Л. А.

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

Ключевые слова: RuO_2 , SnO_2 , TiO_2 , электрод, бестоковый потенциал, выделение хлора, выделение кислорода

В статье изучены свойства электродов, изготовленных на основе оксидов титана, олова и рутения. Показано влияние состава поверхности на стационарный потенциал. Обнаружено, что плотность тока при 1,4 В на электродах с 25% оксида олова в составе поверхности сравнима со значениями на оксидных рутениево-титановых анодах.

Для образцов, показавших наилучшие результаты в электрохимических испытаниях, проведено исследование морфологии поверхности. Выяснено, что эти образцы обладают особо развитой поверхностью, высокой шероховатостью. Осуществленные ускоренные коррозионные испытания позволяют оценить коррозионную стойкость образцов.

The study of oxide electrodes based on TiO_2 , RuO_2 and SnO_2 used in electroflotation

Novikov V.T., Kolesnikov A.V., Isaev M.K., Goncharova L.A.

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

Key words: RuO_2 , SnO_2 , TiO_2 , electrode, open-circuit potential, chlorine evolution, oxygen evolution.

Characteristics of titanium anodes with conductive coatings based on the oxides of Ti, Ru and Sn were studied as stable anodes for electroflotation processes. Partial substitution of Ru by Sn was the main purpose of the work. Pretreatment of titanium base consisted of abrasive treatment followed by alkaline cleaning and etching. Then solutions of Ti, Sn and Ru salts were applied to the Ti surface, heated several times at 350°C and finally at 430°C.

Surface of prepared specimens was examined using SEM JEOL 1610LV with microanalyser SSD X-Max Inca Energy. Roughness was determined using ZEISS Smartproof 5. Steady-state potentials were measured in 1 M NaCl (pH 6,0) and 1M Na_2SO_4 (pH 6,0) at room temperature in the course of 1200 s (Figs 1, 2). Maximum current for O_2 and Cl_2 evolution has shown the anode with the coating 65% TiO_2 + 10% RuO_2 + 25% SnO_2 (Figs. 3,4, table 2). Morphology and the roughness of the surface were also examined. Specimens №3 and 7 (65% TiO_2 + 35% RuO_2) have more developed surface roughness (Fig.5, table 3). The presence of RuO_2 , SnO_2 and TiO_2 with non-stoichiometric composition was shown (Fig.6). Corrosion rate in relation to Ru^{4+} of the specimen №7 was found to be of the same value as that of industrial samples (Table 4, Fig.7)

Введение

Нанесение высокотехнологичных гальванических покрытий применяется практически во всех отраслях промышленности и потребляет большое количество объёмов воды. Вода расходуется не только на непосредственное нанесение цветных металлов электрохимическим путем, но и на предварительную обработку поверхности, а также множественные циклы промывки изделий, в связи с чем, большую часть отходов гальванических производств составляют жидкие – сточные воды [1].

Сточные воды гальванических производств содержат множество токсичных соединений: растворители, красители, ПАВ, масла, компоненты смазок и моющих составов, кислоты, щёлочи, сульфаты, хлориды, нитриты, фосфаты, соединения различных металлов (Cu, Sn, Pb, Bi, Cr, Ni, Cd, и др.) и комплексообразователи [2]. Это, в свою очередь, определяет методы и способы очистки до соответствия нормам ПДК на сброс и качество воды для последующей рециркуляции в гальваническом процессе.

Методы очистки сточных вод гальванохимических производств можно классифицировать на химические, физико-химические, мембранные, электрохимические и сорбционные. Электрохимические методы являются эффективными и прогрессивными благодаря возможности корректировать физико-химические свойства очищаемой воды, концентрировать и извлекать из неё ценные химические продукты и металлы, изменять структуру органических загрязнений с последующим их расщеплением до более простых легкоокисляемых органических продуктов [3, 4].

Электрофлотация является одним из таких перспективных методов очистки сточных вод. Область её применения включает в себя системы из воды, эмульсий, ПАВ, углеродных материалов, неорганических веществ и органических (биосистемы или полимерные композиции), труднорастворимые соединения и лиганды-комплексообразователи [5].

Хорошими примерами систем, для которых применима электрофлотация, могут служить хлоридные (соли Fe, Ni, Ti в миллиграммах на литр, H₂O и 1-10 г/л NaCl); сульфатные (соли Al, взвесь Al₂O₃ в мг/л, H₂O и 1-10 г/л Na₂SO₄); смешанные сульфатно-хлоридные (ионы различных металлов в мг/л, H₂O и 2-5 г/л NaCl + Na₂SO₄).

Ключевыми элементами процесса электрофлотации, как правило, являются катод и анод. Материалом катода служит нержавеющая сталь или сталь, покрытая никелем или цинком [6]. Анод же может быть растворимым (Fe, Al), [6] либо нерастворимым. Последний зачастую, обладая

всеми необходимыми качествами, очень дорог, что делает решение задачи поисков более дешевых аналогов актуальным.

Обзоры литературы [7, 8] показывают, что наиболее часто используемыми электродными материалами являются следующие оксидные композиции на металлической основе: Ti|IrO₂ + TiO₂; Ti|RuO₂ + TiO₂; Ti|TiO₂ + IrO₂ + SnO₂ + Sb₂O₅; Ti|TiO₂ + RuO₂ + SnO₂ [9]. Однако, имеются также данные [10] о легировании таких электродов следующими оксидами: Ta₂O₅, TiO₂, ZrO₂ и CeO₂. Особое внимание требует IrO₂, добавление которого обеспечивает срок службы электродов примерно в 20 раз больше, чем эквивалент с RuO₂ [10].

Целью настоящей работы является частичная замена диоксида рутения на диоксид олова с последующим контролем ключевых параметров электродов. Представлены экспериментальные данные электрохимических и физико-химических исследований для приготовленных термохимическим путем электродов с оксидным слоем из TiO₂, RuO₂, SnO₂ на титановой подложке.

Методика эксперимента

Титановые заготовки, представляющие собой пластины марки титана BT1-00, подвергались абразивной обработке с помощью абразивного порошка с размером зерна 0,5-1,0 мм. В дальнейшем образцы обезжиривали в растворе NaOH и травили в 18%-ом растворе соляной кислоты при температуре 80 °С.

После операций подготовки поверхности производилось нанесение прекурсоров оксидных покрытий, представляющих из себя растворы солей титана, олова и драгметаллов. Прекурсоры готовили путем смешивания растворов хлоридов рутения и олова с раствором хлорида титана в заданных соотношениях.

Далее образцы многократно прокаливались в печи при 350 °С. Заключительный (финишный) слой покрытия прогревали при 430 °С.

Электрохимические исследования проводили на потенциостате P-30J (Elins). В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод, вспомогательный электрод – платиновый. Все потенциалы пересчитаны относительно стандартного водородного электрода.

Изучение морфологии поверхности было выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL 1610LV с энергодисперсионным спектрометром для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy в ЦКП им. Д. И. Менделеева.

Показатели шероховатости поверхности были измерены на конфокальном сканирующем микроскопе ZEISS Smartproof 5, который обеспе-

Таблица 1. Состав исследуемых оксидных электродов
Table 1. Composition of the oxide electrodes

Номер образца	TiO ₂ , %	RuO ₂ , %	SnO ₂ , %
№1	65	0	35
№2	65	5	30
№3	65	10	25
№4	65	15	20
№5	65	17,5	17,5
№6	65	25	10
№7	65	35	0

чивает трехмерное воспроизведение и измерение шероховатости широкого спектра поверхностей образцов.

РФЭС проводили на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре «PHI Quantera» («Physical Electronics», США). Проходило 10-20 циклов травления на определённую глубину с последующей съёмкой спектров, что позволило проследить изменение состава по глубине поверхности образца.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Изготовлены и исследованы образцы электродов 7 типов, состав которых приведён в мольных концентрациях в таблице 1.

Для исследуемых образцов анодных материалов был измерен бестоковый потенциал в водных растворах 1 М NaCl (pH = 6,0) и 1 М Na₂SO₄ (pH 6,0) в течение 1200 с при комнатной температуре. Исследование проводилось с целью определения влияния внедрения диоксида олова в оксидное покрытие смеси рутения и титана на характеристики бестокового потенциала, а также для получения информации о тенденциях установления потенциала электрода в отсутствие поляризации.

На основании полученных данных были построены хронопотенциограммы для образцов с №2 по №7 (рис. 1, рис. 2), отображающие изменение потенциала во времени.

Из приведенных зависимостей видно, что, в основном, образцы в хлоридной среде имеют тенденцию к смещению значения бестокового потенциала в катодную область, кроме двух образцов состава Ti/(65%)TiO₂·15RuO₂·20SnO₂ и одного образца Ti/(65%)TiO₂·5RuO₂·30SnO₂.

Влияние концентрации RuO₂ в смеси оксидов (TiO₂, RuO₂, SnO₂) на величину бестокового потенциала в хлоридной среде приведено на рис. 1. При малых концентрациях RuO₂ (5 – 10 % мол.) значение потенциала находится в интервале между 665 и 685 мВ. При увеличении закладки RuO₂

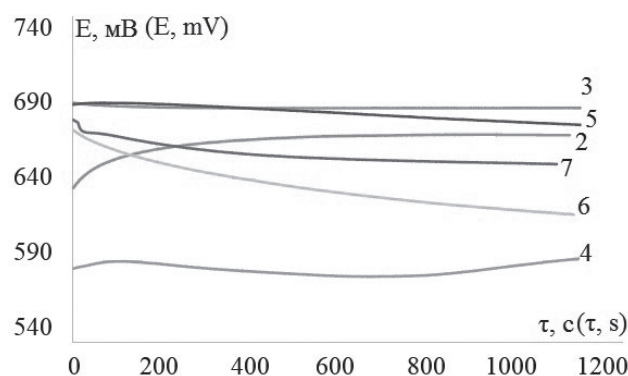


Рис. 1. Зависимость изменения потенциала E во времени τ в 1 М растворе NaCl

Fig. 1. Gradual change of potential E in the 1 M NaCl solution; E, electrode potential, τ, time.

Specimens: 7. - Ti/ 65TiO₂ 35RuO₂; 6. - Ti/ 65TiO₂ ·25RuO₂ 10SnO₂; 5. - Ti/ 65TiO₂ 17,5RuO₂ 17,5SnO₂; 4. - Ti/ 65TiO₂ 15RuO₂ · 20SnO₂; 3. - Ti/ 65TiO₂ ·10RuO₂ ·25SnO₂; 2. - Ti/ 65TiO₂ ·5RuO₂ 30SnO₂

до 15 – 17,5 % мол. в активном слое происходит уменьшение анодного потенциала до значения ниже 590–630 мВ. При увеличении концентрации RuO₂ до максимального значения % мол. потенциал анода достаточно стабилен и находится в интервале между 645 и 685 мВ.

По полученной хронопотенциограмме (рис. 2) видно, что для образца состава Ti/ 65TiO₂ ·5RuO₂ ·30 SnO₂, кривая сначала опускалась, затем по истечении 800 с установилось стационарное значение потенциала (1 образец – до 200 секунды, 2 и 3 – до 800 секунды). Для образца состава Ti/ 65TiO₂ ·10RuO₂ ·25SnO₂ по всей длине кривой 3 значение потенциала постоянно опускается, принимая по истечении 1200 с значение 639 мВ. Для образцов состава Ti/65TiO₂ 15RuO₂ 20SnO₂ (кривая 4) стационарный потенциал в сульфатной среде за все время эксперимента так и не установился. Для третьего образца состава Ti/65TiO₂ 17,5 RuO₂ 17,5SnO₂ значение стационарного потенциала уменьшалось также, как и у второго, в то время как у

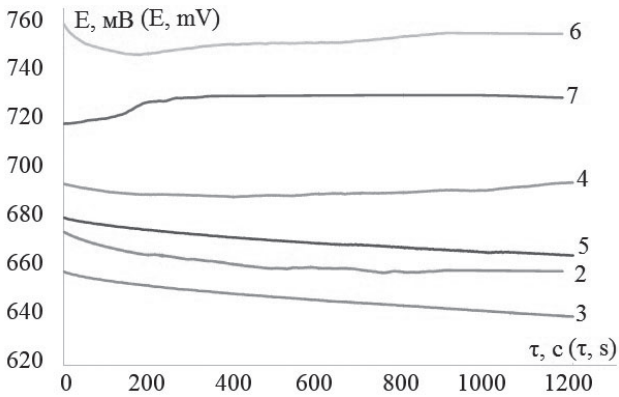


Рис. 2. Зависимость изменения потенциала E во времени τ для шести образцов третьего типа в растворе 1 М Na_2SO_4

Fig. 2. Relation of potential E on time τ in the 1 M Na_2SO_4 solution for six third samples

7. - Ti/ $65\text{TiO}_2 \cdot 35\text{RuO}_2$; 6. - Ti/ $65\text{TiO}_2 \cdot 25\text{RuO}_2 \cdot 10\text{SnO}_2$;
5. - Ti/ $65\text{TiO}_2 \cdot 17,5\text{RuO}_2 \cdot 17,5\text{SnO}_2$; 4. - Ti/ $65\text{TiO}_2 \cdot 15\text{RuO}_2 \cdot 20\text{SnO}_2$;
3. - Ti/ $65\text{TiO}_2 \cdot 10\text{RuO}_2 \cdot 25\text{SnO}_2$; 2. - Ti/ $65\text{TiO}_2 \cdot 5\text{RuO}_2 \cdot 30\text{SnO}_2$

первого оно установилось сразу. Образцы Ti/ $65\text{TiO}_2 \cdot 25\text{RuO}_2 \cdot 10\text{SnO}_2$ в сульфатной среде показали самые нестабильные значения (кривая 6). Значение потенциала у образцов Ti/ $65\text{TiO}_2 \cdot 35\text{RuO}_2$ в сульфатной среде достаточно стабильно и после 800 с эксперимента выходит на плато (кривая 7).

Влияние концентрации RuO_2 в смеси оксидов на величину бестокового потенциала в сульфатной среде приведено на рис. 2. Уменьшение закладки в активном слое RuO_2 до 25 % мол. привело к снижению потенциала, а при 17,5 % мол. значение вновь увеличилось до 680 мВ.

Из полученных данных можно заключить, что при содержании рутения 5–35 % мол. значения потенциала варьируются в пределах 620–750 мВ, в то время как для образцов без рутения значения

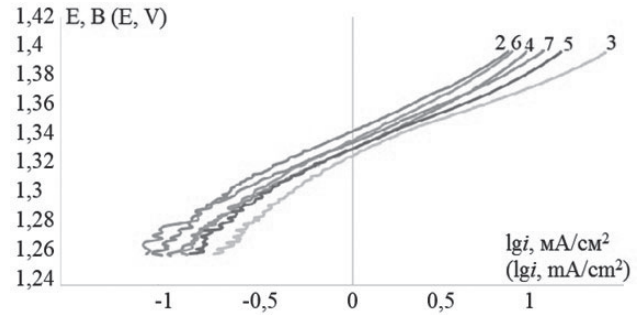


Рис. 3. Поляризационные кривые в растворе 1 М NaCl

Fig. 3. Polarization curves taken in 1 M NaCl solution
7 - Ti/ $65\text{TiO}_2 \cdot 35\text{RuO}_2$; 6 - Ti/ $65\text{TiO}_2 \cdot 25\text{RuO}_2 \cdot 10\text{SnO}_2$;
5 - Ti/ $65\text{TiO}_2 \cdot 17,5\text{RuO}_2 \cdot 17,5\text{SnO}_2$; 4 - Ti/ $65\text{TiO}_2 \cdot 15\text{RuO}_2 \cdot 20\text{SnO}_2$;
3 - Ti/ $65\text{TiO}_2 \cdot 10\text{RuO}_2 \cdot 25\text{SnO}_2$; 2 - Ti/ $65\text{TiO}_2 \cdot 5\text{RuO}_2 \cdot 30\text{SnO}_2$

составляют 196–267 мВ, то есть понижают примерно на 450 мВ.

На рис. 3 приведены поляризационные кривые в полулогарифмических координатах, полученные в хлоридном растворе (1 М NaCl) для 6 электродов с различным соотношением $a\text{-RuO}_2 - b\text{-SnO}_2$. При наличии в оксидном покрытии от 5 до 35 мол. % RuO_2 наблюдается тафелевская зависимость анодного процесса, а наклоны кривых отличаются незначительно.

Наибольшее значение плотности тока при потенциале $E = 1,4$ В было зафиксировано для трех образцов состава №3. При максимальном содержании RuO_2 (№7) i_{cp} для трех образцов составляет ~ 10 mA/cm^2 .

При отсутствии в смеси RuO_2 (образцы №1) никаких каталитических явлений не было зафиксировано. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 2.

Для образцов промышленного типа, с содержанием в активной массе 35 % мол. диоксида рутения, ток при потенциале 1400 мВ принял зна-

Таблица 2. Средние значения плотности тока трех образцов при $E = 1,4$ В для анодов в растворе 1 М NaCl и 1 М Na_2SO_4
Table 2. Average values (for 3 samples) of current density measured at constant potential $e = 1,4$ V in 1M Na_2SO_4 solutions

№	i_{cp} , mA/cm^2 при $E = 1,4$ В	
	Na_2SO_4	NaCl
1	0,0	0,0
2	0,9	5,6
3	2,8	15,5
4	1,1	7,6
5	1,6	10,8
6	1,3	6,9
7	0,6	10,0

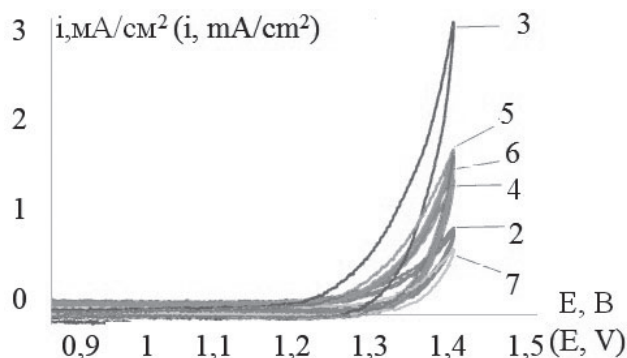


Рис. 4. Поляризационные кривые образцов в для 1 М раствора Na_2SO_4

Fig. 4. Polarization in the 1 M Na_2SO_4 solution

7. - $\text{Ti}/65\text{TiO}_2 \cdot 35\text{RuO}_2$; 6. - $\text{Ti}/65\text{TiO}_2 \cdot 25\text{RuO}_2 \cdot 10\text{SnO}_2$; 5. - $\text{Ti}/65\text{TiO}_2 \cdot 17,5\text{RuO}_2 \cdot 17,5\text{SnO}_2$; 4. - $\text{Ti}/65\text{TiO}_2 \cdot 15\text{RuO}_2 \cdot 20\text{SnO}_2$; 3. - $\text{Ti}/65\text{TiO}_2 \cdot 10\text{RuO}_2 \cdot 25\text{SnO}_2$; 2. - $\text{Ti}/65\text{TiO}_2 \cdot 5\text{RuO}_2 \cdot 30\text{SnO}_2$

чение $0,6 \text{ mA/cm}^2$. Замена в активной массе RuO_2 на 20, 17,5 и 10 % мол. SnO_2 в 2 раза увеличило данное значение до $\sim 1,2 \text{ mA/cm}^2$. Наибольшее значение плотности тока составило у образцов состава $\text{Ti}/65\text{TiO}_2 \cdot 10\text{RuO}_2 \cdot 25\text{SnO}_2$ - $2,8 \text{ mA/cm}^2$. Экспериментальные данные приведены в табл. 2.

На основании данных потенциостатических и потенциодинамических исследований можно заключить, что все три образца состава $\text{Ti}/65\text{TiO}_2 \cdot 10\text{RuO}_2 \cdot 25\text{SnO}_2$ показали наибольшее значение плотности тока при потенциале выделения хлора и кислорода, а также проявили стабильность в работе как в хлоридной, так и в сульфатной средах.

Морфология поверхности и микроструктура осажденных термическим способом оксидных слоев (TiO_2 , RuO_2 , SnO_2) была проанализирована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

На рис. 5 представлены микрофотографии оксидных покрытий, содержащих смеси оксидов рутения, титана и олова на титановой подложке. На поверхности образцов (№7) имеется много

Таблица 3. Показатели шероховатости для исследуемых образцов

Table 3. Surface roughness of the samples

Образец №	Rt, μm	Ra, μm
Ti пластина без покрытия Ti plate without coating	7,694	1,012
7	2,021	0,297
7	2,021	0,179
3	4,487	0,554
3	3,601	0,510

* Примечание: максимум шероховатости - Rt; max Rt
среднее арифметическое шероховатости - Ra; mean Ra

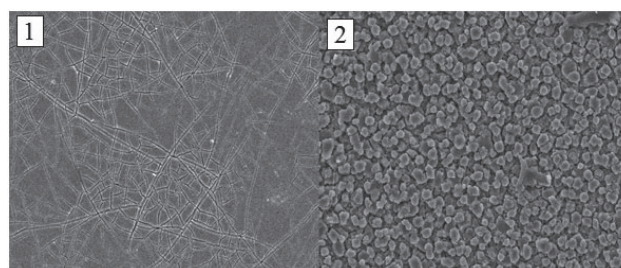


Рис. 5. Представление микрофотографий СЭМ с увеличением (x 1000) для

Fig. 5. SEM micrographs (x1000) for

1. - №7 $\text{Ti}/65\text{TiO}_2 \cdot 35\text{RuO}_2$;

2. - №3 $\text{Ti}/65\text{TiO}_2 \cdot 10\text{RuO}_2 \cdot 25\text{SnO}_2$

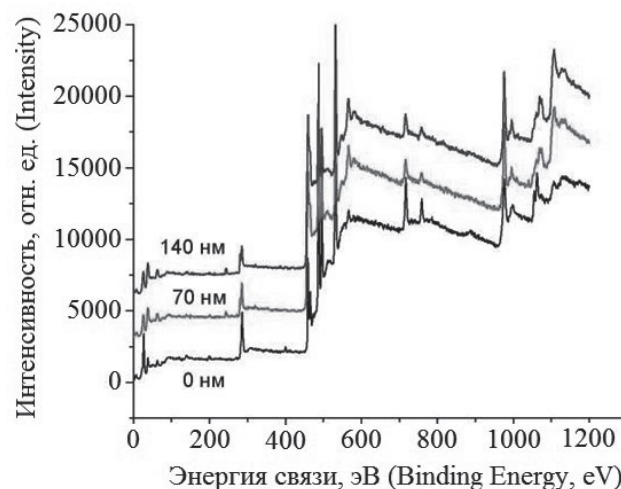


Рис. 6. РФЭ спектры образца «№3» на поверхности и на глубинах 70 нм и 140 нм

Fig. 6. ESCA spectra for the sample «№3» at depth 0, 70 and 140 nm

трещин, что типично для анодов промышленного типа (ОРТА). Изображение поверхности для образца №3 на рис. 5 (2) представлено в виде раздробленных на микрочастицы агломератов, что свидетельствует, о более развитой поверхности данных образцов, нежели у образцов, без SnO_2 .

Полученные значения показателей шероховатости согласуются с тем фактом, что поверхность образцов состава $65\% \text{TiO}_2 \cdot 10\% \text{RuO}_2 \cdot 25\% \text{SnO}_2$ (№3) более развита из-за наличия множества трещин, выступов и впадин, улучшая удельную поверхность электрода, тем самым положительно сказываясь на значениях плотностей тока.

Образец состава № 3 был исследован методом РФЭС. Фактическое содержание диоксидов рутения, титана и олова измерялось как на поверхности, так и на малой глубине.

На основании данных РФЭС-анализа можно заключить, что в образце отсутствует оксид Ti_2O_3 . Линий от Ti^0 (454 эВ), Ti^{+2} (455 эВ), Ti^{+3} (458 эВ) в спектрах (рис. 6) не наблюдается, есть лишь линия связи Ti^{+4} с энергией 459 эВ - РФЭС фикси-

рует только диоксид титана с нестехиометрией по кислороду.

Исходя из линий спектра, можно сделать вывод о присутствии оксидов RuO_2 . Линии на 487,4 эВ, принадлежащих оксиду олова (IV) также присутствуют в образце №3, однако, исходя из соотношения линий на 486,6 эВ (SnO) и 484,8 эВ (Sn) и 487,4 эВ (SnO_2) можно заключить, что на глубине 140 нм соотношение в нём $\text{SnO}_2/\text{SnO}/\text{Sn} = 46,5/48,5/5$, тогда как на его поверхности есть лишь линия SnO_2 на 487,4 эВ, а линии SnO и Sn отсутствуют.

Ускоренные коррозионные (эксплуатационные) испытания проводились с целью выяснения устойчивости полученных электродных материалов в хлоридной и сульфатной средах. Объектами исследования служили образцы составов №3 и №7. Испытания проводились под действием тока в гальваностатическом режиме в течении 7 часов.

Количественным показателем скорости коррозии в данном эксперименте является массовый показатель (измерено значение изменения массы Δm в единицу времени τ).

На рис. 7. представлена зависимость изменения массы двух образцов во времени. Величина в хлоридной среде для кривых 1 (образец $65\text{TiO}_2 \cdot 10\text{RuO}_2 \cdot 25\text{SnO}_2$) и 2 (образец $65\text{TiO}_2 \cdot 35\text{RuO}_2$) во времени возрастает, потом выходит на стабильное значение. В сульфатной – после возрастания скорость уменьшается в сравнении с началом.

Кривые на рис. 7 представляют характерно для оксидов возрастание скорости коррозии при включении тока в системе с последующим замедлением вплоть до выхода на стационарное значение.

Выявлено, что электроды с оксидным покрытием из 65% TiO_2 10% RuO_2 25% SnO_2 (№3) показывают наибольшие плотности тока при реакциях выделения кислорода и хлора, в сравнении с электродами составов $\text{Ti}/ 65\text{TiO}_2 \cdot 35\text{RuO}_2$ (№7, образцы промышленного типа); $\text{Ti}/ 65\text{TiO}_2 \cdot 25\text{RuO}_2 \cdot 10\text{SnO}_2$ (№6); $\text{Ti}/ 65\text{TiO}_2 \cdot 17,5\text{RuO}_2 \cdot 17,5\text{SnO}_2$ (№5);

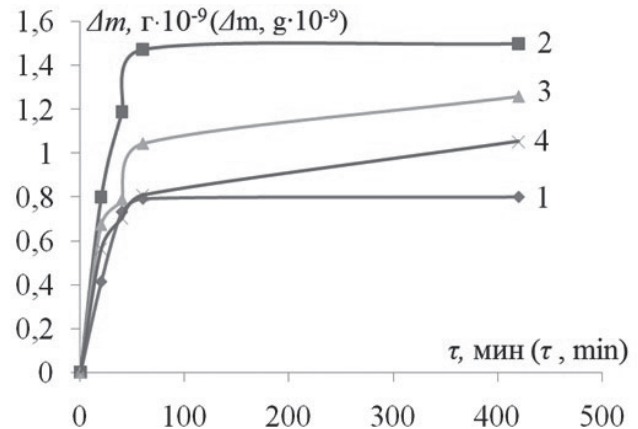


Рис. 7. Зависимость скорости коррозии металлов от времени в водном растворе
Fig. 7. Dependence of corrosion rate on time in the solutions
1 - $65\text{TiO}_2 \cdot 35\text{RuO}_2$, 2 - $65\text{TiO}_2 \cdot 10\text{RuO}_2 \cdot 25\text{SnO}_2$; в NaCl
3 - $65\text{TiO}_2 \cdot 10\text{RuO}_2 \cdot 25\text{SnO}_2$, 4 - $65\text{TiO}_2 \cdot 35\text{RuO}_2$; в Na_2SO_4

$\text{Ti}/ 65\text{TiO}_2 \cdot 15\text{RuO}_2 \cdot 20\text{SnO}_2$ (№4); $\text{Ti}/ 65\text{TiO}_2 \cdot 5\text{RuO}_2 \cdot 30\text{SnO}_2$ (№2).

Изучена морфология поверхности образцов состава №3 и №7: микрофотографии №3 показали более развитую поверхность в сравнении с №7; максимум шероховатости (Rt) №3 в 2,2 больше чем у №7, а среднее арифметическое шероховатости (Ra) в 1,8 раза соответственно.

Установлено, что в поверхностном слое электродов присутствуют RuO_2 , SnO_2 и TiO_2 с нестехиометрией по кислороду, а скорость коррозии по компоненту Ru^{4+} в образцах состава №3 сопоставима с образцами промышленного типа №7 (таблица 4).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014

Таблица 4. Скорость коррозии по компоненту Ru^{4+} для четырех электродов за 7 часов эксперимента
Table 4. Corrosion rate of Ru^{4+} for 7 hours of the experiment

Состав электрода, (площадь поверхности) Electrode composition (surface area)	Скорость коррозии, 10^{-9} г/см ² ·ч Corrosion rate	
	В растворе NaCl In the NaCl solution	В растворе Na_2SO_4 In Na_2SO_4 solution
№7 (1 см ²) $65\text{TiO}_2 \cdot 35\text{RuO}_2$	0,10	0,18
№7 (1 дм ²) $65\text{TiO}_2 \cdot 35\text{RuO}_2$	0,26	0,36
№3 (1 см ²) $65\text{TiO}_2 \cdot 10\text{RuO}_2 \cdot 25\text{SnO}_2$	0,12	0,15
№3 (1 дм ²) $65\text{TiO}_2 \cdot 10\text{RuO}_2 \cdot 25\text{SnO}_2$	0,33	0,20

– 2020 годы». Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58317X0068.

Литература

References

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям “Обработка поверхности металлов и пластмасс с использованием электролитических и химических процессов”. — М., 2017. — 228 с.

Ref. book/ Surface treatment of metals and plastics by means of electrolytic and chemical processes. М., 2017, 228 p.

2. Виноградов С. С. Экологически безопасное производство. Под ред. Кудрявцева В. Н. — М., 2002. — 352 с.

Vinogradov S.S. Environmentally safe operation. М., 2002. 352 p.

3. Колесников А.В., Кисиленко П.Н., Графов Д.Ю., Ильин В.И. Анализ эффективности работы электрохимической, мембранной и сорбционной технологий очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов и органических примесей // Гальванотехника и обработка поверхности. - 2013. - Т. 22, № 3. - С. 45–53.

[Kolesnikov A. V., Kisilenko P. N., Grafov D. Yu., Il'in V. A. Analysis of the Efficiency of Electrochemical, Membrane and Adsorption Methods for Wastewater Treatment Technology by Heavy Metal Ions and Organic Impurities // Galvanotechnika i obrabotka poverchnosti. - 2013. - Vol. 22, No. 3. - P. 45–53.]

4. Кругликов С. С., Казакова К. В., Плешивцева А. М. Электрохимическая утилизация цианидных растворов серебрения // Гальванотехника и обработка поверхности. - 2006. - Т. 14, № 4. - С. 13–17.

[Kruglikov S. S., Kazakova K. V., Pleshivtseva A. M. Electrochemical utilization of spent silver cyanide plating solutions // Galvanotechnika i obrabotka poverchnosti. - 2006. - Vol. 14, No. 4. - P. 13–17.]

5. Колесников А.В., Крючкова Л.А., Кисиленко П.Н. Электрофлотационное извлечение ионов тяжёлых цветных металлов в составе многокомпонентных смесей из сточных вод гальванических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. - 2015. - Т. 23, № 4. - С. 43–50.

[Kolesnikov A. V., Kryuchkova L. A., Kisilenko P. N., Kolesnikov V. A. Removal of Heavy and Nonferrous Metal Ions as Multicomponent Mixtures from Waste Water in Plating Industry // Galvanotechnika i obrabotka poverchnosti. - 2015. - Vol. 23, No. 4. - P. 43–50.]

6. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. и др. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. Под ред. Колесникова В.А. — М.: Химия, 2007. — 304 с.

7. Евич (Хохрина) Н. А., Ильин В. И. Анализ патентной информации в области очистки воды электрохимическими методами // Успехи в химии и хим. технол. — 2009. — Т. 23, №10. — С. 58–60.

[Yevich (Khokhrina) N. A., Il'in V. A. Analysis of the patent information in field of electrochemical purification of water // Successes in chemistry and chemical technology. — 2009. — Vol. 23, No. 10. — P. 58–60.]

8. Chen X.M., Chen G.H., Yue P.L. Electrochemical behavior of novel Ti/IrO_x-Sb₂O₅-SnO₂ anodes // Journal of Physical Chemistry B. - 2002. - Vol. 106, No. 17. - P. 4364–4369.

9. Chen X., Chen G. Stable Ti/RuO₂-Sb₂O₅-SnO₂ electrodes for O₂ evolution // Electrochimica Acta. - 2005. - Vol. 50, No. 20. - P. 4155–4159.

10. Chen X., Chen G., Po Lock Yue. Novel electrode system for electroflotation of wastewater // Environmental Science & Technology. - 2002. - Vol. 36, No. 4. - P. 778–783.

Сведения об авторах

Новиков Василий Тимофеевич - к.х.н., профессор, Кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047 Москва, Мусская пл., д.9., тел. 8 (903) 521-49-95, E-mail: nvt46@yandex.ru

Исаев Максим Константинович - аспирант, E-mail: watermelonsasori@yandex.ru

Колесников Артем Владимирович - к.т.н., старший преподаватель, Кафедра инновационных материалов и защиты от коррозии, тел. 8(985)243-46-46, E-mail: artkoles@list.ru

Гончарова Людмила Алексеевна - студентка

Information about authors

Novikov Vasiliy T. – Cand.of .Sci., professor, Dept.of technology of inorganic substances and electrochemical processes, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miuskaya Sq., 9. tel.: 8 (903) 521-49-95, E-mail: nvt46@yandex.ru

Isaev Maxim K. - PhD student.

Kolesnikov Artem V. – Cand.of Sci., Dept. Innovative materials and corrosion protection, tel.: 8(985)243-46-46, E-mail: artkoles@list.ru

Goncharova Ludmila A. - student

УДК 541.8

Некоторые вопросы экологии гальванического производства

Перельгин Ю.П.

Пензенский Государственный университет, 440026, Пенза, ул. Красная, 40

Ключевые слова: экология, гальваническое производство, производство печатных плат.

Приводятся практические рекомендации по очистке сточных вод и утилизации отработанных растворов гальванических производств.

Some Environmental Problems in Electroplating Industry

Perelygin Yu. P.

Penza State University, 440026, Penza, Krasnaya street, 40.

Key words: environment protection, electroplating, production of printed circuit boards.

The choice of plating solution is very important: e.g. alkaline zinc plating bath is much better than that with ammonium chloride. The use of alkalies for the purification of wastewater produces a lot of solid waste, containing heavy metals. An experience of the operation of one plating shop in Penza has demonstrated high effectiveness of creating private interest of workers by paying them money for each kilogram of plating sludge, containing metal hydroxides.

Рациональное использование природных ресурсов и охрана окружающей среды в гальванотехнике решаются в трех направлениях. Одно из них – разработка и внедрение малоотходных и безотходных технологий и процессов, использующих нетоксичные вещества, другое – разработка новых или совершенствование действующих технологических процессов по утилизации отработанных растворов или сточных вод, обеспечивающее получение ценных компонентов и тем самым предотвращение сбросов вредных веществ в

окружающую среду, третье – совершенствование схем промывки, т.е. снижение потребления воды на промывные операции.

Гальваническое производство и производство печатных плат являются одними из самых опасных производств в экологическом отношении. Так, согласно шкале стресс-факторов по воздействию на человеческий организм ионы тяжёлых металлов находятся на первом месте (135 баллов), значительно опережая разливы нефти (72 балла),

химические удобрения (63 баллов), радиоактивные отходы (40 баллов) и шум (15 баллов) [1].

Подтверждением данного факта являются директивы Европейской комиссии, касающиеся электролитов, содержащих хром (+6), и запрета ЕС на использование свинца при производстве электрического или электронного оборудования [2].

Ионы тяжёлых металлов, содержащиеся в стоках гальванических производств, относятся к высоко опасным (кадмий, кобальт, литий, мышьяк, свинец, сурьма) или умеренно опасным (алюминий, железо, марганец, медь, никель, серебро, хром и цинк) веществам [3].

Следует отметить, что борьбу с загрязнением окружающей среды надо начинать еще на стадии конструирования, т.е. за пультом конструктора, и продолжается на этапе разработки технологии изготовления детали и нанесения гальванического покрытия.

Выбор типа металлического или неметаллического неорганического покрытия определяется условиями эксплуатации изделий, хранения и транспортирования, т.е. воздействия климатических факторов внешней среды [4]. Правильно выбранное условие эксплуатации позволяет уже на стадии проектирования изделия обоснованно заложить тип покрытия и тем самым избежать загрязнения окружающей среды. Так, замена кадмиевого покрытия на цинковое обеспечивает не только снижение финансовых затрат, связанных с меньшей стоимостью цинка, но и предотвращает попадание более опасного кадмия в сточные воды. Более плотный рисунок печатной платы способствует меньшему стравливанию медной фольги и тем самым снижению попадания ионов меди в сточную воду.

В [5] регламентирована необходимость учета экологической опасности металла покрытия и технологического процесса его нанесения.

Виноградовым С. С. [6] для обоснования выбора технологического процесса электроосаждения металлов введен экологический критерий выбора раствора и электролита, использование которого позволяет на стадии разработки технологии учитывать вопрос охраны окружающей среды.

Правильный выбор типа электролита с учетом его экологической опасности зависит от технолога. В [7] предлагается 13 типов электролитов цинкования, 9 типов электролитов хромирования и т.д. Очевидно, что при выборе типа электролита надо руководствоваться следующими факторами: производительность, способность электролита обеспечивать равномерные покрытия, стоимость материалов, а также экологический фактор. За-

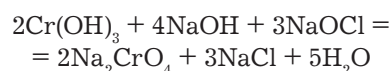
мена цианистых или аммиакатных электролитов на цинкатный раствор обеспечивает практически полную ликвидацию возможности попадания цинка в сточные воды предприятия и позволяет избежать загрязнения водоема и воздуха цианидами или аммиаком. Использование разбавленных электролитов хромирования или растворов на основе трехвалентного хрома снижает загрязнение стоков и атмосферного воздуха. Предварительное обезжиривание сильно замасленных деталей в органических растворителях снижает содержание нефтепродуктов в воде предприятия.

Ряд известных электролитов (пирофосфатные, трилонатные и некоторые другие) и технологических процессов из-за повышенной токсичности и отсутствия разработок по регенерации и очистке стоков не могут быть рекомендованы к производственному применению. Следовательно, выбор электролитов и растворов должен быть ограничен возможностью имеющихся технических средств для их регенерации, утилизации и обезвреживания.

Предлагаемый в [8] способ утилизации концентрированных отработанных электролитов, содержащих цветные металлы, основанный на обработке известковым «молоком» и вывозе образовавшегося осадка на полигон захоронения, не отвечает не только современным требованиям охраны природы, но и экономически нецелесообразен.

Следует отметить, что отработанные цианистые электролиты или растворы хромирования, содержащие хром (VI), достаточно хорошо утилизируются по известным технологическим процессам. Обезвреживание сточных вод и отработанных цианистых растворов осуществляется в щелочной среде гипохлоритом натрия, а хромосодержащие растворы в кислой среде обрабатывают бисульфитом или сульфитом натрия [9]. Впоследствии эти стоки смешивают с кислотнощелочными стоками.

Следует учитывать особенности обезвреживания цианистых и хромосодержащих стоков. В зимний период года скорость химических реакций, значительно ниже, что приводит к необходимости увеличения времени реакции или повышению концентрации реагента. При смешивании цианистых и хромистых сточных вод, оставшийся окислитель при обезвреживании цианистых стоков переводит хром (III) в хром (VI):



С экологической точки зрения наиболее перспективны кислые или щелочные безамми-

ачные электролиты с добавками поверхностно-активных веществ или лигандов, которые экологически наименее опасны. Утилизация таких отработанных растворов и сточных вод заключается в доведении pH раствором гидроксидом натрия в зависимости от осаждаемого металла до значения 8–10 [10–11]. К этому типу электролитов можно отнести цинкатные электролиты цинкования, электролиты на основе трёхвалентного хрома и растворы никелирования.

Если в сточной воде содержатся ионы металлов, например, кадмия, меди, свинца, железа и никеля, которые не образуют гидроксокомплексы и при отсутствии аммиака и других веществ, способных образовывать комплексные соединения с указанными ионами, то расчёт pH, при котором концентрация ионов указанных металлов меньше или равна МВК (максимально возможная концентрация вещества в сточной воде предприятия), можно рассчитать по уравнению, приведенному в [11]:

$$pH = 14 + \frac{1}{z} \lg A + \frac{1}{z} \lg Pp - \frac{1}{z} \lg MBK,$$

где Pp – произведение растворимости гидроксида металла, z – валентность металла, A – атомная масса металла, MBK – максимально возможная концентрация вещества в сточной воде предприятия (г/л).

Решением данного уравнения является минимальное значение pH, при котором концентрация, например, иона меди или кадмия меньше, или равна их МВК в сточной воде. Так для ионов меди при МВК равной 0,02 мг/л, а для ионов кадмия при МВК равной 0,01 мг/л pH соответственно равны 8,6 и 10,2.

В случае, если в сточной воде содержатся ионы, способные образовывать гидроксокомплексы $Na_{y-z}[M(OH)_y]$, то расчёт оптимального значения pH, при котором концентрация иона металла и его гидроксокомплекса (г/л) над осадком гидроксида, например, цинка, хрома или алюминия, меньше или равна МВК можно произвести по уравнению [10]:

$$MBK = \frac{APp(K_w)^{y-x}}{10^{-pH(y-x)} K} + \frac{APp10^{-pHx}}{(K_w)^x},$$

где K – константа нестойкости комплексного соединения, K_w – ионное произведение воды.

Решением данного уравнения является интервал значений pH для цинка 9,15–10,3 (МВК цинка равна 0,01 мг/л), т.е. осаждение цинка до МВК происходит в очень узком интервале pH. Осаждение хрома до МВК (МВК хрома (III) равна

0,03 мг/л) происходит в более широком интервале pH 6–9,5.

В [10] предлагается метод очистки сточных вод гальванических цехов и цехов изготовления печатных плат от аммиака до его остаточной концентрации равной или меньше МВК, основанный на образовании осадка магнийаммонийфосфата $MgNH_4PO_4$. Последний является удобрением.

Применение данного метода целесообразно, так как в качестве реагента возможно использование растворов обезжиривания, т.е. отпадает необходимость специального приобретения солей ортофосфорной кислоты. Таким образом, утилизацию отработанных растворов или сточных вод можно осуществлять путём применения других отработанных электролитов, т.е. проводить их взаимное обезвреживание [12].

В настоящее время нанесение гальванических покрытий осуществляется в барабанах или на подвесках. С точки зрения охраны окружающей среды, более экологически безопасным является способ обработки на подвесках, так как вынос раствора при обработке в барабанах значительно больше, чем при обработке на подвесках [13]. Нанесение покрытия и последующая обработка в барабанах зачастую приводят к плохой промывке и попаданию, например, хрома в кислото-щелочные стоки.

Разработать технологию очистки сточных вод с целью получения такого качества воды, которое позволит возратить её в производство [14], в настоящее время экономически не обосновано, что обусловлено низкой стоимостью воды.

Как показывает опыт одного из предприятий города Пензы, на котором были разработаны технологические процессы утилизации отработанных электролитов и растворов, обеспечивающих практически полное извлечение ионов тяжёлых металлов, наиболее целесообразно проводить эти мероприятия путём создания условий для экономической заинтересованности работников производств. Исполнители данной работы получали денежное вознаграждение за каждый килограмм отходов. Внедрение данного мероприятия не требует значительных затрат, однако эффективность его значительна. Полученные гидроксиды тяжёлых металлов могут быть направлены на переработку на предприятия цветной металлургии, что в настоящее время экономически обосновано.

Работники предприятий могут повысить эффективность работы своих очистных сооружений, в частности, за счёт модернизации отстойника, установив тонкослойные блоки в соответствии с [8].

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России (номер проекта 10.6563.2017/8.9).

Литература
References

1. Гибкие автоматизированные гальванические линии: справочник / В.Л. Зубченко, В.И. Захаров, В.М. Рогов и др.; Под общ. ред. В.Л. Зубченко. – М.: Машиностроение, 1989. – 672 с. Flexible automated electroplating lines: a Handbook / V.L. Zubchenko, V.I. Zakharov, V.M. Rogov, etc.; under the General editorship of V.L. Zubchenko. – М.: Mashinostroenie, 1989. – 672 p.
2. Директива 2002/95/ЕС: «Ограничение вредных веществ». («Restriction of Hazardous Substance»). (http://www.galvanicrus.ru/euro/euro_eco_dir.php) Directive 2002/95 / EC: "Restriction of harmful substances". ("Restriction of Hazardous Substances").
3. ГОСТ 12.1.00776-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. Издательство стандартов. Москва. 2007. С.5. GOST 12.1.00776-76 system of occupational safety standards. Harmful substance. Classification and General safety requirements standard Publishing house. Moscow. 2007. С. 5.
4. ГОСТ 1515069-69 Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды. Издательство стандартов. Москва. 1971. С.73. GOST 1515069-69 Machines, devices and other technical products. Versions for different climatic regions. Categories, conditions of operation, storage and transportation in terms of the impact of climatic factors of the environment. Publishing house of standards. Moscow. 1971. P. 73.
5. ГОСТ 9.303-84 ЕСЗКС. Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору. Издательство стандартов. Москва. 2008. С. 283. GOST 9.303-84 ESSEX. The coatings are metallic and nonmetallic inorganic. General requirements for choice. Publishing house of standards. Moscow. 2008. С. 283.
6. Виноградов, С.С. Экологический критерий выбора растворов и электролитов, объема водопотребления и организации систем очистки сточных вод // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т. 3, № 4. – С. 41- 47. Vinogradov S.S. Environmental criteria in the selection of solutions and electrolytes, water consumption and the organization of systems of sewage treatment // Galvanotechnika i obrabotka poverchnosti. – 1997. – Vol. 3, No. 4. – pp. 41 - 47.
7. ГОСТ 9.305-84 Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. Издательство стандартов. Москва. 2008. – 103 с. GOST 9.305-84 Coating of metallic and non-metallic inorganic. Operations of technological processes of obtaining coatings. Publishing house of standards. Moscow. 2008. – 103 p.
8. Проектирование сооружений для очистки сточных вод. Справочное пособие к СНиП. – М.: Стройиздат, 1990. – 192 с. Design of facilities for wastewater treatment. Reference manual for SNiP. – Moscow: Stroizdat, 1990. – 192 p.
9. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. – Л.: «Химия», 1977. – 464 с. Proskuryakov V.A., Shmidt L.I. Wastewater treatment in the chemical industry. – L.: Chimia, 1977. – 464 p.
10. Перельгин Ю.П., Флягин А.А., Зуева Т.В., Зорькина О.В. Технология утилизации концентрированных растворов, содержащих ионы цинка, кадмия или меди и аммония // Водочистка. 2010, №6, 62-65 с. Perelygin Yu.P., Flyagin A.A., Zueva T.V., Zorkina O.V. Technology of utilization of concentrated solutions containing zinc, cadmium or copper ions and ammonium // Water Treatment. 2010, №6, pp. 62-65.
11. Перельгин Ю.П., Бикунова М.В., Ласков Н.Н., Шеин А.И. Расчет оптимальных значений водородного показателя при осаждении ионов тяжелых металлов в сточных водах промышленных предприятий // Региональная архитектура и строительство, Пенза, ПГУАС. 2017, №3, с. 111-116. Perelygin, Yu.P., Bicunova M.V., Laskov N.N., Shein A.I. Calculation of the optimal values of pH during the deposition of heavy metal ions in wastewater of industrial enterprises // Regional architecture and construction, Penza, PGWS. 2017, № 3, pp. 111-116.
12. Перельгин Ю.П., Зорькина О.В., Безбородова О.Е., Зуева Т.В., Флягин А.А. Новый подход к очистке сточных вод и отработанных электролитов гальванических производств // Водочистка, водоподготовка, водоснабжение. №2, 2010, с.54-57. Perelygin, Yu.P., Sorkina, O.V., Bezborodova O.E., Zueva T.V., Flyagin, A.A. New approach to the treatment of waste water and waste electrolyte

galvanic production/Water Treatment/water purification, water supply. №2, 2010, pp. 54-57.

13. Методические и нормативные материалы удельных расходов воды, химикатов, катионного и анионного состава химических загрязнений в промышленных стоках, поступающих на очистные сооружения из цехов электрохимической и химической обработки деталей. Руководящие материалы. Р-90 065. VII редакция. ГИПРОНИИАВИАПРОМ. 1990.- 418 с.

Methodical and standard materials of specific expenses of water, chemicals, cationic and anionic composition of chemical contaminants in industrial wastewater coming to treatment facilities from the shops of electrochemical and chemical processing of parts. Guidance. Р-90 065. VII edition. GIPRONIIAVIAPROM. 1990.- 418 p.

14. Корчик, Н. М. Очистка сточных вод гальванического производства с возвратом воды на

операции промывки //Водоочистка. – 2010. – № 9. – С. 21- 25.

Korchyk N. M. Purification of waste waters of galvanic production with the return of water to the operation of the washing /Water Treatment. - 2010. - No. 9. Pp. 21 – 25.

Сведения об авторе

Юрий Петрович Перельгин – д.т.н, профессор, зав. Кафедрой; Кафедра Химии, Пензенский Государственный университет, 440026, Пенза, ул. Красная, 40; e-mail: rup@pnzgu.ru; тел. 8(841-2)-36-82-70.

Information about the author

Perelygin Yuri P. –Doc.of Sci., Professor, Head of the Depart. of chemistry, Penza State University, 440026, Penza, Krasnaya street 40; e-mail: rup@pnzgu.ru; tel. 8(841-2)-36-82-70.

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
ЁМКНОСТНОЕ 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

О нормах расхода компонентов на процессы цинкования и никелирования
Consumption of chemicals in Zn and Ni plating processes

ВОПРОС: Где можно взять нормы расхода всех компонентов на процессы цинкования и никелирования?

ОТВЕТ: Для ориентировочных расчётов расхода химикатов на выполнение заданной программы можно использовать укрупненные нормы расхода электролитов (растворов) на 1 м² обрабатываемой поверхности, взятые из инструкции ЭКТИавтопрома. Они приведены в табл. 1 и 2 (применительно к деталям средней сложности). Эти нормы основаны на практическом опыте отечественных и зарубежных предприятий и учитывают унос растворов с деталями в промывку, в вентиляцию, потери при фильтрации и при смене ванн.

Поскольку расход электролита (раствора) по укрупненным нормам имеет размерность л/м², норма расхода химиката (г/м²) для всех процессов, кроме процессов покрытия в цианистых электролитах, может быть рассчитана по уравнению

$$q_x = c_x \cdot n_p, \quad (1)$$

где c_x – принятое по технологическому процессу максимальное содержание каждого компонента в растворе, г/л; n_p – норма расхода электролита или раствора из табл. 1 и 2, л/м².

Примечания:

1. При обработке мелких деталей насыпью в барабанах или колоколах приведенные нормы следует умножить на коэффициент 1,3.

Таблица 1. Укрупнённые нормы расхода электролитов (растворов) на процессы покрытий

Вид покрытия	Расход раствора, л/м ² , при работе в автоматах
Никелирование матовое	0,26 *
Никелирование блестящее	0,29 *
Цинкование, в кислом, щелочном или цианистом электролите	0,18 *

* Нормы расхода даны при наличии ванн улавливания. При отсутствии улавливания к указанным нормам добавляется 0,12 л/м².

2. Для цианистых электролитов расчёт расхода цианистого натрия следует вести по уравнению (2).

Таким образом, количество химиката на выполнение годовой программы $S_{\text{год}}$ рассчитывается по формуле

$$m_{\text{прог}} = q_x \cdot S_{\text{год}} \cdot K_{\text{бр}},$$

где $K_{\text{бр}}$ – коэффициент, учитывающий брак при покрытии.

При расчете химикатов для процессов покрытий в цианистых электролитах к расходу цианистого натрия (NaCN), определенному по вышеприведённому уравнению, добавляется расход на химическое и электрохимическое разложение в соответствии с табл. 1. Таким образом, норма расхода цианистого натрия (г/м²) вычисляется по уравнению

$$q_{\text{NaCN}} = c_{\text{NaCN}} \cdot n_p + m_{\text{NaCN}} \cdot \delta_{\text{ц}}, \quad (2)$$

где c_{NaCN} – общая концентрация цианистого натрия в ванне покрытия; m_{NaCN} – норма расхода NaCN на разложение при проведении процесса цинкования в цианистом электролите составляет примерно 3 г/(м² · мкм); $\delta_{\text{ц}}$ – средняя толщина покрытия, наносимого в цианистом электролите.

При расчёте расхода органических ПАВ, входящих в состав гальванических ванн, следует учитывать, что они частично включаются в катодный осадок (после адсорбции они частично «заращиваются» осаждающимся металлом), частично восстанавливаются на катоде до других органических веществ, частично окисляются на аноде. По этой причине расход органических ПАВ на разложение электрическим током определяется количеством пропущенного электричества и нередко норма расхода приводится в г/(А·ч) или в г/(м² · мкм). Нередко у производителя блескообразующих добавок нормы расхода указаны в технологических инструкциях.

При расчёте расхода растворимых анодов на выполнение производственной программы следует учитывать: полезный расход металла на покрытие деталей, технологически неизбежные потери металла (кроме драгоценных металлов) на покрытие неизолированных частей подвесок или катодных контактов в колоколах и барабанах, на шламообразование, на угар при переплавке анодов и технологические отходы, образующиеся в виде неиспользованных остатков анодов (обсосков) и в виде стружки при сверлении отверстий. Технологически неизбежные потери и технологические отходы в сумме составляют около 6 % от

Таблица 2. Укрупненные нормы расхода растворов на подготовительные и заключительные операции

Операция	Обрабатываемый материал или вид покрытия	Расход раствора, л/м ² , при работе в автоматах
Химическое обезжиривание	Черные металлы, медь и её сплавы, алюминий и его сплавы	0,53
Химическое обезжиривание с применением ультразвука	Черные и цветные металлы	0,35
Электрохимическое обезжиривание	Черные металлы, алюминий и его сплавы, цинковые сплавы	0,53
	Медь и её сплавы	0,44
Травление химическое	Черные металлы, коррозионно-стойкие стали, медь и её сплавы	0,75
	Алюминий и его сплавы	0,62
Одновременное травление и обезжиривание	Черные металлы	0,75
Активация	Черные и цветные металлы	0,53
Анодное снятие шлама	Черные металлы	0,53
Нейтрализация	Все металлы	0,31
Осветление – пассивирование	Цинковые и кадмиевые покрытия	0,35
Осветление	Цинковые покрытия	0,35

Примечание: при обработке мелких деталей насыпью в барабанах или колоколах приведенные нормы следует умножить на коэффициент 1,3.

Таблица 3. Нормы удельных расходов (q_a) растворимых анодов (при толщине покрытия 1 мкм)

Технологическая операция	Материал анода	ГОСТ или ТУ	q_a , г/(м ² · мкм)
Никелирование	Никель	ГОСТ 2132-75; ТУ 48-04-40-72	9,7
Цинкование	Цинк	ГОСТ 1180-71; ТУ 48-6-22-73	7,9

полезного расхода металла. С учетом этого можно пользоваться формулой

$$M_{a,пр} = 1,06 \cdot S \cdot \delta \cdot \rho_a,$$

где S – годовая производственная программа (с учетом брака), δ – средняя толщина покрытия, ρ_a – плотность материала анода.

В формуле приведены удельные нормы расхода анодов в г/(м² · мкм), учитывающие вышеуказанный коэффициент 1,06.

Однако коэффициент 1,06 является заниженным в случае использования пластинчатых (ненасыпных) анодов – ведь при покрытии на подвесках минимум 5 % уже перерасходуется на неизолированные контактные поверхности подвесок.

Поэтому лучше пользоваться нормативам, которые учитывают 10 %-ный запас анодного материала (табл. 3).

Ниже приведена краткая сводка по размерам растворимых анодов.

При использовании вообще неизолированных подвесок непроизводительный расход металла на покрытие подвесок может достигать 50%. При покрытии на сетках поверхность сетки и деталей может оказаться равной.

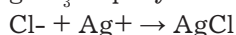
К.т.н. Мамаев В.И.

Методика определения концентрации хлорид-ионов в сернокислом электролите анодирования

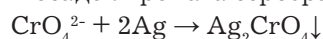
The method for determining the concentration of chloride ions in sulfuric acid electrolyte anodizing

ВОПРОС: Подскажите, где найти методику определения концентрации хлорид-ионов в сернокислом электролите анодирования?

ОТВЕТ: Определение содержания хлоридов выполняют аргентометрическим методом. Метод основан на осаждении трудно растворимых солей серебра с хлорид- и хромат-ионами, причем хромат серебра, который лучше растворяется в нейтральных и слабокислых растворах, выпадает в осадок только после полного осаждения хлорид-анионов в виде хлорида серебра. Осаждение проводят нитратом серебра AgNO_3 в присутствии хромат-ионов:



После связывания всего хлора хромат калия K_2CrO_4 с избытком нитрата серебра образует красно-бурый осадок хромата серебра:



Для анализа отбирают 25 мл электролита без разведения в мерную колбу на 250 мл, добавляют 50 мл воды. 0,5 мл 5% раствора хромата калия и титруют 0,05 н. раствором нитрата серебра до появления бурой окраски осадка. Содержание хлорид-ионов рассчитывают по формуле:

$$\text{Cl}^- (\text{г/л}) = \frac{C_{\text{н}}(\text{AgNO}_3) \cdot V \cdot 35,45}{V_{\text{пр}}}$$

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

Д.т.н. Скопинцев В.Д.

О нанесении эмали ЭП-140 на поверхность алюминиевой детали с покрытием Ан.Окс.ч
On the application of EP-140 enamel on Al parts having An.Ox.ch coating

ВОПРОС: Подскажите пожалуйста, можно ли нанести на поверхность алюминиевой детали с покрытием Ан.Окс.ч эмаль ЭП-140? Будет ли такое

покрытие устойчивым? А если нет, то чем заменить ЭП-140?

У нас ситуация такая, что на поверхность детали уже нанесен Ан.Окс.Ч, но к сожалению внешний вид изделия не удовлетворил заказчика. Если мы все таки покрасим ЭП-140, то долго ли протянет это покрытие?

ОТВЕТ: При получении покрытия по шифру Ан.Окс.ч поры анодно сформированного оксида закрыты красителем и гидратированными формами оксида, которые образуются при уплотнении покрытия. Поэтому сцепление эмали с поверхностью оксида может быть неудовлетворительным (так же, как и любого другого ЛКП). Если Вы хотите нанести эмаль, лучше использовать в качестве подслоя оксидно-фосфатный оксидно-фосфатное покрытие, сформированное химическим оксидированием (Хим.Окс).

Какое-то время протянет, сколько – сказать сложно. Не забудьте хорошенько обезжирить поверхность перед ЛКП – лучше органическими растворителями.

Д.т.н. Скопинцев В.Д.

Причина возникновения наростов на поверхности детали в процессе твердого анодирования
Reasons for the formation of surface defects during hard anodizing

ВОПРОС: Подскажите причину возникновения наростов на поверхности деталей в процессе твердого анодирования. Концентрация серной кислоты 300-380 г/л, температура -4(-7)°С.

ОТВЕТ: По-видимому, имеются в виду наросты на выступах сложного профиля детали, что указывает на неравномерность распределения тока по покрываемой поверхности. Основная возможная причина – завышенная плотность тока; попробуйте снизить силу тока при анодировании. Кроме того, проверьте, не располагаются ли детали слишком близко к катодам и не перекрывают детали друг друга; желательно, чтобы расстояние между катодами и анодами и между деталями было побольше. Наконец, дополнительной причиной такого эффекта может быть одновременное нанесение покрытий на детали из разных сплавов или сильно отличающихся по сложности конфигурации.

Д.т.н. Скопинцев В.Д.

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

3. **Всероссийская конференция «Защита от коррозии»**, посвященная 120 летней годовщине РХТУ им.Д.И.Менделеева, состоится **25 октября 2018 года** на территории Миусского комплекса (Миусская пл., 9)

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 vertical pump with a blue motor and white body; a tall cylindrical filter unit with a control panel; a blue and yellow immersion heater; a blue motorized stirrer with a metal cage; a red and black pump; and a 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

МОСКОВСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Главному инженеру предприятия

Приглашаем Вас принять участие в работе курсов повышения квалификации

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ГАЛЬВАНО - ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Курсы проводятся высококвалифицированными специалистами по двум направлениям.

Основное содержание программ:

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

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

Современные технологии и оборудование отечественных и зарубежных производителей.

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

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

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

Мастер-класс: обучение работе на ячейке Хулла.

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

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля.

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

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

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

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

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

Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации

СРОКИ ПРОВЕДЕНИЯ И УСЛОВИЯ УЧАСТИЯ В 2018 ГОДУ

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

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

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

**Посещение Международной выставки технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий «ExpoCoating 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>



ТЕХНОЛОГИИ И ХИМИКАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

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

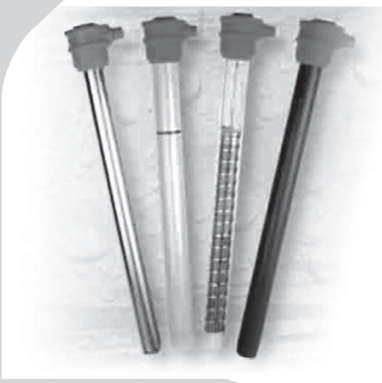


- **AURUNA®** - электролиты золочения для нанесения декоративных и функциональных покрытий. Серия AURUNA® включает следующие процессы: гальваническое, иммерсионное золочение, прямое нанесение золота на нержавеющую сталь, электролитическое золочение.
- **ARGUNA®** - разработаны и производится целый ряд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



ТЕПЛОЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ

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



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



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

Информация для авторов

Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» публикует статьи и обзоры, содержащие результаты оригинальных научных и технологических исследований, относящихся к проблемам электрохимии и электрохимической технологии формирования покрытий, их свойств и характеристик, областей применения, коррозии и защиты от коррозии, а также к проблемам смежных областей науки и техники.

Для публикации в журнале принимаются оригинальные материалы (статьи), не публиковавшиеся ранее в других периодических изданиях. Все представляемые для публикации материалы рецензируются.

При направлении материалов для публикации (обзоры, статьи, краткие сообщения, письма в редакцию, информация и т.д.) авторы должны руководствоваться **следующими правилами:**

1. Размер статей не должен превышать **20 страниц** машинописного текста, включая библиографию и подписи к рисункам.
2. Количество рисунков не должно превышать 6, в кратких сообщениях – 2. Таблицы, схемы и иллюстрации должны быть информативны. Данные таблиц и рисунков не должны дублироваться.
3. Статьи, представляющие собой обзор работ, могут иметь объем до **30 страниц**.
4. Материал статьи должен характеризоваться оригинальностью и новизной результатов исследований и обобщений, логикой изложения, четкостью формулировок, математической грамотностью, обоснованностью используемых методик.
5. Список литературы и правильность выбора цитируемых источников должны составляться с учетом их доступности для отечественных и зарубежных читателей. Для объективного отражения современного состояния и актуальности решаемой в статье проблемы с последующим определением цели работы, в списке литературы должно быть не менее **15-20 цитируемых источников** за последние 10-15 лет (более ранние ссылки и ссылки на материалы конференций не должны превышать 10%). Ссылки на статьи авторов или статьи, опубликованные в журнале «Гальванотехника и обработка поверхности» (самоцитирование), не должны превышать 30%. **Ссылки на диссертации и авторефераты, учебные и методические пособия не допускаются.**
6. Материалы для публикации представляются в редакцию журнала (адрес редакции: **Россия, 125047 г. Москва, Миусская площадь, д. 9, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, кафедра технологии электрохимических процессов**) по электронной почте **gtech@muctr.ru** а также на CD или на бумажном носителе в двух экземплярах (в качестве вторых экземпляров могут быть использованы ксерокопии). Материал, оформленный не по правилам, не рассматривается.

Оформление рукописи статьи:

Текст набирают в Microsoft Word, шрифт – Times New Roman, кегль – 14 пт, цвет – черный, межстрочный интервал – 1.5-2, поля – 20 мм со всех сторон, переносы в тексте не используются. Все страницы рукописи имеют сплошную нумерацию.

На титульном листе приводятся: код УДК; название статьи (строчными буквами); фамилия и инициалы автора(ов); организация, в которой выполнена работа, с полным почтовым адресом; электронная почта и телефон ответственного автора; расширенная аннотация (не менее 200 слов со ссылками на рисунки и таблицы статьи), отражающая основное содержание статьи (аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи); ключевые слова статьи (см. пример ниже). В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения.

Подготовка электронного текста

1. Текст набирают в **Microsoft Word**, шрифт - Times New Roman, кегль - 14 пт, цвет - черный, межстрочный интервал - 1.5-2, поля - 20 мм со всех сторон, переносы в тексте не используют. Все страницы рукописи имеют сплошную нумерацию.

2. Библиографическое описание цитируемых работ в списке литературы следует оформлять в соответствии с приведенными ниже примерами.

3. Требования к файлам, предоставляемым в электронном виде:

Рисунки к статьям, а также рекламные материалы должны быть выполнены с использованием следующих программ:

Adobe Illustrator CS2 (с сохранением в форматах *.eps, *.ai (все шрифты должны быть переведены в кривые или предоставляются файлы шрифтов)

Adobe Photoshop 6.0 (изображение должно быть «плоским» - без слоев и дополнительных каналов, но если требуется вносить изменения, то все слои необходимо оставить)

Adobe InDesign CS3 (должны присутствовать файлы всех шрифтов, а также все связанные файлы)

Допускается представление рисунков, выполненных с использованием Ehel.

Цифры и надписи на оси абсцисс и ординат должны быть выполнены в одном кегле и гарнитуре. (Рекомендуемый кегль - 18, гарнитура - JournalSansC).

На рисунках не должно быть посторонних линий кроме осей и кривых.

Рисунки должны быть выполнены в чёрно-белом варианте.

Поддерживаемые носители: **CD, e-mail.**

4. Оформление формул в тексте.

Во избежание недоразумений и ошибок редакция рекомендует авторам не использовать в формулах русских букв. Все формулы должны быть набраны в редакторе формул

Статьи, оформленные с нарушением вышеприведенных Правил, **не будут приняты** для публикации в журнале.

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. 40)
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. 38)
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. 38)
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. 61)
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. 36)
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. с2)
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. 35)
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. 49)
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. 48)
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. 37)**
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. 34)
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. 39)
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. 68)
420030, г.Казань, ул. Набережная, 4.
тел: (843)214-52-25; E-mail: info@chemp.ru, www.
chemp.ru

ТД "Элма" (стр. 65)
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.galvanotehnika.info

Заказ № 197. Тираж 700 экз.

Отпечатано в типографии ООО "Компания Полиграфмастер"
125464, г. Москва, Пятницкое шоссе, дом 16

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+