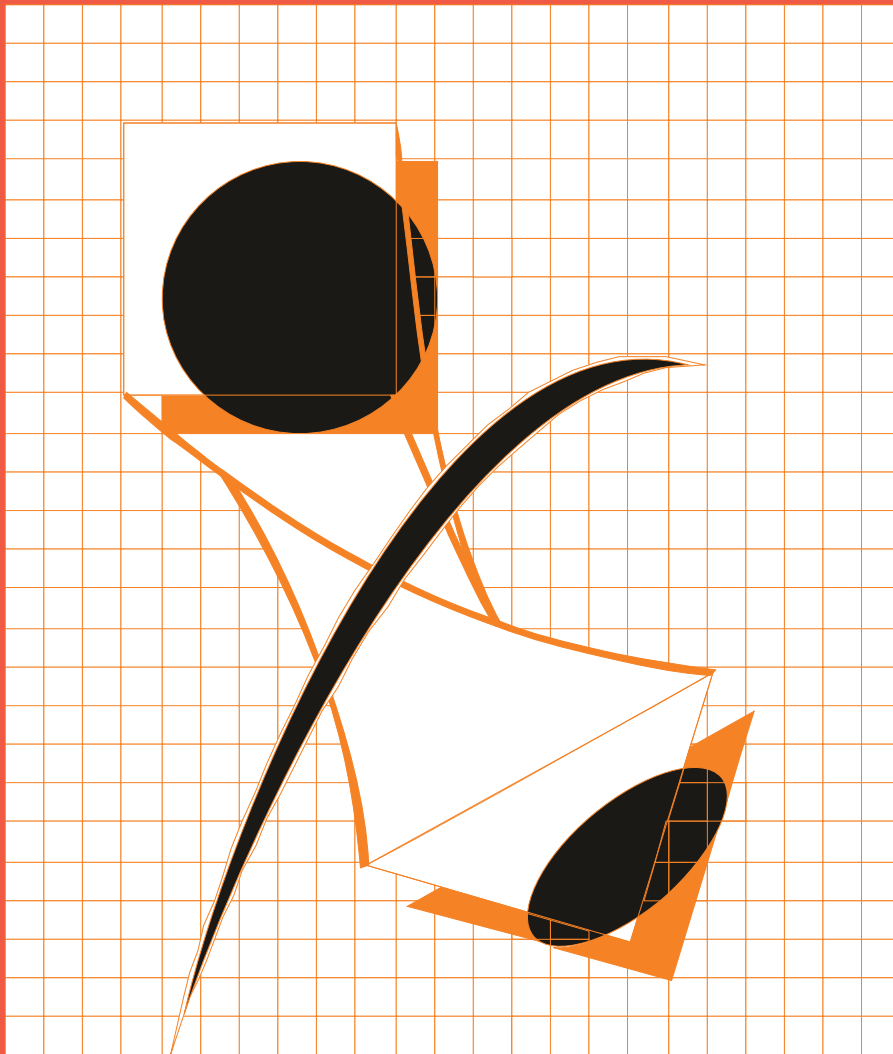


ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

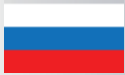
И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



Наука
Экология
Технология
Оборудование
Печатные платы
Образование

Science
Environments
Processes
Equipment
PC boards
Training

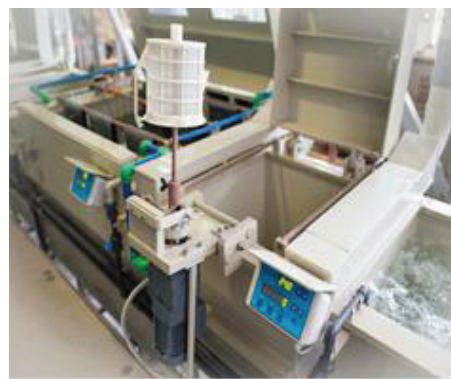


Сделано в России

PTC  **инжиниринг**



- ✓ **Разработка и производство современных гальванических линий;**
- ✓ **Комплексное оснащение гальванических производств;**
- ✓ **Поставка отдельных единиц оборудования и комплектующих устройств;**
- ✓ **Изготовление вентиляционных систем из пластика с очисткой воздуха;**
- ✓ **Модернизация гальванических линий;**
- ✓ **Разработка, изготовление и запуск АСУ технологическими процессами.**



Сертификат ISO 9001

Декларация соответствия ЕАС

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>

Редакционная коллегия

Гл. редактор д.х.н. Кругликов С.С.

Российский химико-технологический
Университет им.Д.И.Менделеева, Москва

Зам. гл. редактора д.х.н. Винокуров Е.Г.,
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., Гольдин М. М., США
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.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;
д.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

Vinokurov E.G., Moscow, Russia

Bajrachnyj B.J., Charkov, Ukraina;
Danilov F.I., Dnepropetrovsk, Ukraina;
Davydov A.D., Moscow, Russia;
Goldin M. M., USA
Grigoryan N.S., Moscow, 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;
Zharskii I.M., Minsk, Belorussia

125047, Moscow, Miusskaya 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.

Российское общество гальванотехников www.galvanicrus.ru

Журнал www.galvanotehnika.info

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

№ 2

2019 год

том 27

Содержание

<i>Электроосаждение металлов и сплавов</i>	Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2017-2018 годы Елинек Т.В.	4
	Развитие технологии анодного оксидирования алюминия и его сплавов В.Д. Скопинцев, Л.Н. Марголин, В.В. Фарафонов	9
	Электрохимическое полирование конструкционных легированных сталей Б.А. Шибяев, А.В. Балмасов	23
<i>Экология и ресурсосбережение</i>	Влияние композиции фосфатирования Decorral на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Al из промывных и сточных вод Аунг Пьяе, Т.А Хейн, А.В. Колесников	31
<i>Альтернативные способы нанесения покрытий</i>	Химико-механические основы нанесения покрытий в вибрационных технологических системах В. В. Иванов, В.П. Смоленцев, В.А. Лебедев	49
	Применение золь-гель метода для нанесения оксидно-алюминиевого покрытия на низколегированную сталь Е.П. Гришина, Н.О. Кудрякова, Л.М. Раменская	59
<i>Информация</i>	Курсы повышения квалификации	70-71
	Выставки, конференции, семинары	69

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

№ 2

2019

v. 27

Contents

<i>Electroplating of metals and alloys</i>	Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International Literature 2017-2018 <i>Jelinek T. V.</i>	4
	Development of anodic oxidation technology of aluminum and its alloys <i>V.D. Skopintsev, L.N. Margolin, V.V. Farafonov</i>	9
	Electrochemical Polishing of Structural Alloyed Steels <i>B.A. Shibaev, A.V. Balmasov</i>	23
<i>Environment and Resources Saving</i>	The Effect of Decorrdal Phosphating Compositions on the Flotation Extraction of Sparingly Soluble Compounds of Cu, Ni, Zn, Fe, Co and Al from Rinse and Waste Water <i>Aung Pyae, Hein T. A, Kolesnikov A. V.</i>	31
<i>Alternative Non- electrochemical Plating Methods</i>	Chemico-mechanical Methods of Plating in the Vibration-based Process <i>V. V. Ivanov, V.P. Smolentsev, V.A. Lebedev</i>	49
	Application of sol-gel method for the formation of alumina coating on low-alloyed steel <i>E.P. Grishina, N.O. Kudryakova, L.M. Ramenskaya</i>	59
<i>Information</i>	On the training courses for plating engineers Congressess, Conferences, Meetings	70-71 69

УДК 621

Успехи гальванотехники*
Обзор мировой специальной литературы
за 2017-2018 годы

Елинек Т.В.

Advances in Metal Finishing - An Assessment of the
International Literature
2017-2018

Jelinek T.V.

Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der
internationalen Fachliteratur 2017-2018

Jelinek T.W.

По традиции публикуются в январском номере журнала Гальванотехник прошлогодние успехи и достижения в области обработки поверхности. Основой служат 442 литературных источника 45 международных журналов из 9 стран.

Сегодня имеет свою особую привлекательность рассмотрение и комментирование специальной литературы отрасли поставщиков, состоящей в основном из малых и средних производителей. Многого узнается из того, почему, например, существует много товаров, которые возможно классифицировать как высоко технологичные. Задолго до того, как оцифровывание и логистика стали актуальными темами сегодняшнего дня, велась совместная работа производителей с поставщиками, чьи многолетние исследования и опыт отражались в их нынешних и будущих товарах. К примеру, имеется поразительная информация, что 70% чистой продукции немецкая автомобильная индустрия и 50%

мировая индустрия рельсового транспорта получают от поставщиков [63, 303, 437].

К сожалению, не сообщается как эти цифры экстраполируются на гальванику. Но они должны иметь, судя по большой загруженности гальванических производств, примерно тот же порядок [380]. Несмотря на то, что перед ними очевидно едва ли стоят какие либо совершенно новые разработки или инновации. Рассмотрение представленного раздела „Продвижение/успехи“, а также результатов нескольких предшествующих лет оставляет впечатление, что они, кроме некоторых небольших улучшений уже имеющихся товаров и технологий (которые в основном уже выполнены), не были для гальванотехники серьезными проектами.

* Перевод обзора из немецкого журнала *Galvanotechnik*, 2019, Bd. 110, №1, S. 23-34.

И сегодня в разделе „Продвижение/успехи“ предлагается обрабатывать деталь гальваническими способами с использованием других имеющихся преимуществ, как:

- изготовление металлических покрытий различного состава с регулируемыми свойствами,
- отсутствие высоких температур, т.е. без термической нагрузки материала основы и
- без больших инвестиций в здания и материалы,
- низкий уровень стоимости.

Основой этого обзора послужили сообщения в 443 статьях из 45 международных специализированных журналов за 2017 - 2018 годы. Среди них 38 на немецком, 2 на английском, по 2 на русском и польском, а также по одному на голландском и итальянском языках. 16 журналов специализируются на обработке поверхности, остальные помещают в своих журналах время от времени статьи из этой области.

1. Важнейшие разработческие тренды, дигитализация, "Индустрия 4,0", энергетика, электротранспорт, легкие конструкции, аддитивное производство, трибология, антимикробные свойства, REACH

В то время как в прошедшем отчетном периоде в основном искали пути выполнения немецкой промышленностью официально поставленных целей [381], то сегодня можно сообщить о некоторых конкретных направлениях и результатах.

В оцифровке - также и в обработке поверхности - важные технические характеристики соотносятся с соответствующими параметрами, если они при появлении дефекта регистрируются и затем совместно используются [28], сообщают, что при измерении электропроводности и pH сила тока и температура регистрируются соответствующими датчиками [36], а при контактной коррозии между алюминием и сталью фиксируется образование гидроксида [138].

Проблеме данных уделяется большое внимание в ряде дальнейших публикаций [32, 81, 191, 239, 273, 430], с целью распределения [33], использования для оптимизации процессов и технологий [34], оформления и учета [274].

Термин "Индустрия 4,0" очевидно первоначально задумывался как дигитализация для оптимального управления процессами, взаимосвязями всех участков технологического производства и т.д. вышестоящими структурами. Пытаются преодолеть сложности с определением термина и представить по вертикали автоматизирование с информационными технологиями, а по горизонтали - связать между собой все этапы процесса [27, 31, 310]. В связи с этим введено новое понятие „Ремесло 4,0“ [35]. Пример организации дигитальной фабрики показывает

вновь проектируемое лакировальное производство [106], такую производственную цепь представляет совмещение установок волочения проволоки с гальваническими [272], и аналогично - PVD-процесса с остальным производством [439], а также приведенный пример по переработке алюминия [430].

Вопросы энергии и ее сбережения, входящие в понятие "Мегатренды", относятся к важнейшим темам обработки поверхности. В требуемой альтернативной энергии [21, 29, 122], „возобновляемой“ энергии чрезвычайно важную роль играют поверхностные процессы, и обработка поверхности [105, 313, 330, 422]. Возрастающее значение приобретают "водородные ячейки" для которых разработан гальванический способ, заменяющий дорогой платиновый катализатор [11, 95, 255]. Для солнечных абсорберов электрохимическим способом изготавливают черные теплопроводные покрытия сплавом Cu-Sn [311]. Использованием холодного обезжиривания при предварительной обработке поверхности экономится до 30% энергии [192, 420].

Целый ряд дальнейших публикаций посвящен, например, проблемам термоизоляции и использования тепла земли [193], применения теплопроводных искусственных материалов [291] или использования производственных процессов типа потребитель/накопитель [276, 315], например отходящих тепловых потоков лакировальных производств [314]. Новой темой является также новое, высокоэффективное охлаждающее средство разработанное для охлаждения термоядерного реактора [423]. Действие, подобное замлетрясению имеет развитие электротранспорта, при котором большая часть программы для автомобильной промышленности, реализуемая гальванотехникой и другими сопоставщиками, должна быть заменена новыми предложениями и заказами [134, 361, 421]. Одна передача для электромобиля требует 200 очищенных деталей с частичными покрытиями, в то время как для моторов их необходимо 1700 [244]. Интересно, что только 6% тонкой пыли поступает в воздух от дизельных моторов, все остальное - от колес, износа дорожного покрытия и тормозов, хотя последний можно исключить лакированием под высоким давлением [341]. Исходя из одного швейцарского исследования еще не ясно, может ли сам по себе электротранспорт привести к требуемому уменьшению выбросов CO₂. Поэтому опять заговорили о водороде, как о источнике энергии, в связи с его высокой энергетической плотностью [121, 312].

Предназначенная для уменьшения веса легкая конструкция тесно связана с проблемами экономии электрического тока, другого энергетического источника энергии и электротранспорта. Поскольку она востребована не только в электротранспорте, как например при одновременном

нанесении покрытия на отлитый под давлением металл и искусственный материал, то предъявляет много дополнительных требований к гальванотехнике [99]. Подобные проблемы легких конструкций требуют использования высокопрочной Трип-стали с ее повышенной склонностью к водородной хрупкости [115, 120] и коррозионно нестойкого алюминия [425]. Коррозионные проблемы сопровождают нержавеющие стали [426] и другие конструктивные материалы [427, 428].

Уменьшение веса достигается применением сложенных гармошкой или перфорированных тонких листов, также металлической сетки [6], высокопрочных высокоэнтропийных сплавов (High-Entropy-Alloys) с необычным составом [45], различных видов пружин [224], усиленных углеродными нанотрубками губчатых материалов и гранулята алюминиевой губки [340]. Пластик и сталь, которые невозможно сваривать вместе, соединяют альтернативным методом [290]. Пробуют изготавливать и комбинировать металлы с различной прочностью и эластичностью используя изменения составов и особенно способы обработки [110, 306]. Существуют прессы для одновременной глубокой вытяжки стального и алюминиевого листа [372].

Аналогично ожидается, что должны быть предъявлены большие требования к новым, представленным как революционное изменение в металлообработке, разработкам в гальванотехнике промышленных процессов обработки поверхности, среди них, что очень важно, аддитивной производственной техники, также с „3D“ [107]. Особое значение придается области гальванических покрытий и 3D-техники для исполнительных устройств, датчиков и других элементов в электронике [65]. Не допускаются остаточные загрязнения например в предварительной обработке и технике очистки, где не только адгезия и когезия, но и многие другие свойства материала зависят от вида плавления порошков [37, 278], должен быть предусмотрен постоянный обдув деталей для удаления с поверхности прилипших порошковых частиц [195]. В технологии выделяют преимущества принципа изготовления "3D" при котором, по сравнению с литьем, сразу может быть изготовлена желаемая форма [66, 371, 392]. Это уже нашло области практического применения, например в высокочастотной технике [67] и медицине [279], где сообщают о замене покрытий твердым хромом [436]. Такие инструменты, как фрезы и сверла изготавливают аддитивным способом [160, 393].

Не только форма, но и как правило столбчатая структура, а от этого и некоторые механические свойства зависят от вращения [68], позиционирования детали при изготовлении [69] или выделения тепла в ультразвуковой частоте [67]. Регулированием 3D-лазерной плавки возможно изготовление

специальных конструкций, например тонких каналов [321]. Имеются различные технологические особенности и свойства материала, когда в качестве исходного материала используют порошок [319] или альтернативно проволоку [318].

Основываясь на вышеизложенном, направленными мероприятиями, включая советы и консультации, необходимо скорейшее внедрение новых способов в производство [196, 197, 277, 320]. Экономичность 3D-способа оптимизируют применением плазмы при атмосферном давлении [434], для чего должен быть введен каталог с десятью мероприятиями [322].

К дальнейшим областям, в которых обработкой поверхности улучшают функциональные свойства, относится трибология, где в алмазоподобных слоях (DLC) напыленный карбид хрома улучшает трещиностойкость [13, 16].

Наночастицы серебра, гальванически нанесенные на анодированные слои, придают деталям антимикробные свойства [78, 17, 25]. Об этом и о родственных проблемах дискутируется во многочисленных публикациях [26, 52, 71, 346, 374, 391, 394, 405, 431, 432, 442].

Чтобы понять, как усложняется разработка новых проектов необходимо в этой главе сослаться на издания европейского химического регистра - REACH. Его предложения и запреты основаны не только на базе научных исследований и разработок, но и, очевидно, вследствие господствующей их неправильной реализации [20, 137, 317]. В настоящее время это обстоит особенно остро с Cr(VI)-соединениями [64, 133], кобальтом [358] и борной кислотой [194]. При этом не учитывают или учитывают недостаточно, что металлический хром и его соединения могут оказывать различное токсическое действие [231]. Иногда трудности не возникают, как показывает швейцарское исследование уровня выполнения т.н. „директивы о старых машинах» (Altfahrzeugrichtlinie) [308] обращение с Cr(VI)-директивой, в которой твердые и декоративные хромовые покрытия, содержащие только металлический хром, без дальнейших дискуссий разрешены к применению [391].

2. Применение гальванических и других покрытий

В этой главе рассмотрены публикации, касающиеся новых разработок в гальванических производствах, в основном в соответствии с требованиями потребителей/заказчиков и представлен ассортимент гальванически улучшенных поверхностей.

2.1 Автомобилестроение, авиация, ветряные установки

Внимание приковано к улучшению техники обработки поверхности для таких важных отраслей

как автомобилестроение, авиация и производство ветряных установок [212]. Исходя из практического опыта лаковые покрытия швеллеров заменяют более долговечным твердым анодным оксидированием [18]. Наружные части ветряных установок защищают термически напыленным цинковым покрытием [226, 307], которое в случае необходимости может быть восстановлено тампонным методом [179].

Разработан способ растворения погружного лакового покрытия (КТЛ-лака) длинных грузовых машин [22], вагонов рельсовых составов [30, 145], разработан и внедрен способ снятия лака [41]. Имеются новые ремонтные лаки [42], вручную лакированные поверхности более устойчивы к истиранию [77] и обладают более высокой коррозионной стойкостью в неблагоприятной окружающей среде [112, 331, 336, 412]. Drop-on-Demand называется пятнистое и дешевое (не шлифованное и т.д.) покрытие например грузовых фургонов, микроавтобусов, шасси и бортовых автомобилей, а позднее и персональных машин [78, 79, 235].

Новые публикации в той или иной мере связанные с обработкой поверхности дают целый ряд интересной информации [19, 40, 72, 159, 280, 292, 362, 424].

2.2 Обработка металла

В обработке металла систематизированы проблемы замены Cr(VI)-хромирования болтов, при реализации которых часто наблюдаются различия в истирании головки болтов и резьбы, требующие корректирования толщины покрытия [301]. Разработана оптимальная обработка поверхности различных типов пружин [302]. Шлифование позволяет повысить напряженное состояние и твердость поверхностного слоя [123]. Описаны способы маркировки деталей, также под слоем лака, для их защиты от фальсификации [289].

2.3 Электротехника/электроника

В этих разделах сообщается о новом гальваническом износостойком Ag-Pd-сплаве для контактов [9, 219, 283, 349, 360], для токоведущих дорожек имеется гальванический способ, заменяющий трафаретный [161]. Разработан ионнообменный способ золочения [200, 380]. В электронных переключателях используют тонкие вольфрамовые нити нанесенные электронным лучом [201]. Для упрощения миниатюризации медные поверхности на плоских деталях селективно покрывают другими металлами [54, 223] и используют пористые оксидные алюминиевые слои [268]. Печатным платам, в основном их производству и соединениям, посвящено много работ [3, 39, 70, 109, 148, 151, 162, 171, 176, 198, 202, 204, 281, 282, 323, 324, 424].

2.4 Медицинская техника

Медицинская техника также является объектом новых разработок, в частности при производстве микронасосов для мельчайших объемов жидкостей [23] и Ni-Ti-сплавов с памятью формы для зависящего от времени дозирования [54, 157]. Износ органов, например при связанных с подъемом тяжелых работах, уменьшают специальными ортезами [186]. Имеются сплавы коррозионно-стойкие в жидкостях человеческого тела [178, 206, 297]. Травлением обрабатывают титановые имплантанты для черепной хирургии [5, 373]. Изготавливаемая дестиллированием безуглеродная вода не может долго храниться [216].

3. Подготовительные операции для обработки поверхности

3.1 Очистка и обезжиривание

Основы очистки, в особенности капиллярных структур, являются объектом двух публикаций [240, 241]. Надежные результаты очистки получают в результате совместной работы производителей химикатов, установок и приборов [47, 126, 309]. Особая чистота поверхности стратосферных спутников достигается CO₂-обработкой [2, 243, 379], модифицированной ультразвуковой обработкой деталей микротехники, например зубчатых шестеренок [3, 247], оптимизированным расположением и движением деталей [48]. Атмосферной плазмой, концентрированной на фазовой границе, удаляют слои толщиной до 10 микрон [49, 62, 151]. Об индивидуальных способах очистки, оптимальных для конкретных растворов и условий, сообщает множество публикаций [125, 153, 172, 245, 246] и предлагаются специальные планы очистки датчиков [173, 174, 175, 184, 345].

3.2 Механические способы, электрополирование

Как и прежде, распространенная струйная механическая обработка имеет широкий спектр способов, различающихся в основном по виду и типу струи [1, 149, 402]. Струйной обработкой твердыми частицами диоксида углерода одновременно удаляются токсичные соединения [150, 151].

Постоянное выравнивание поверхности при гладком шлифовании оптимизирует ее свойства [242], полностью автоматизированное погружное шлифование на вращающейся карусельной установке (Schleppscheifbehandlung) для удаления заусенцев с поверхности деталей можно совместить с электролитическим полированием [92]. Проводится расчет параметров вибрационной обработки для получения оптимальных результатов (размеры барабана, скорость вращения и т.д.) [93]. Большое исследование

посвящено координации параметров полирования [123, 152], обсуждается плазменное электролитическое полирование меди [221] и титана [380]. Лазерным пучком очищают сварные швы от оксидов [343, 344].

Загрязнения мехатронных деталей чаще всего удаляют сжатым воздухом из-за возможного нежелательного влияния химикатов [294]. Для очистки изготовленных 3D-способом шероховатых деталей с порами, имеется основанный на кавитационном эффекте метод так называемой циклической нуклеации [295].

3.3 Предварительная обработка искусственных материалов

Причиной недостаточного сцепления лака является присутствие на полностью очищенной поверхности искусственного материала ее загряз-

нение добавками, входящими в состав очищающих растворов [339]. Для ABS-пластиков имеются не содержащие Cr(VI) травильные растворы [98, 142].

3.4 Кондиционирование

Обсуждается модифицирование цинкатного способа при изготовлении алюминиевых жестких дисков [184]. В применяемом перед лакированием фосфатировании цинка никель заменяют цирконием [264, 342]. При большом количестве загрязнений сортировка стальных деталей дешевле кондиционирования [12].

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

ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЛЬВАНИКИ
НАСОСЫ ФИЛЬТРЫ НАГРЕВАТЕЛИ МЕШАЛКИ

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

УДК 669.178

Развитие технологии анодного оксидирования алюминия и его сплавов

Обзор публикаций за 2007-2018 гг.

© **В.Д. Скопинцев¹, Л.Н. Марголин², В.В. Фарафонов²**

¹МГМСУ им. А.И. Евдокимова, 127473, Москва, Делегатская ул., 20

Тел. +7(903) 192-24-52, e-mail: scopintsev@yandex.ru

²ВИНИТИ РАН, 125190, Москва, ул. Усиевича, д. 20

Тел. +7(499) 152-59-71, e-mail: margolinln@mail.ru, vvf-46@mail.ru

Ключевые слова: алюминий, анодное оксидирование, плазменно-электролитическое оксидирование, микродуговое оксидирование.

На основе анализа публикаций, находящихся в базе данных ВИНИТИ РАН, определены основные тенденции в развитии технологии оксидирования алюминия и его сплавов и практического использования результатов исследований. Основное внимание исследователей уделяется формированию пористых оксидных структур для применения в нанотехнологиях и расширению номенклатуры алюминиевых сплавов. Физико-механические характеристики оксидных покрытий можно существенно улучшить применением технологий плазменно-электролитического и микродугового оксидирования.

Development of anodic oxidation technology of aluminum and its alloys

Overview publications for 2007-2018

© **V. D. Skopintsev¹, L.N. Margolin², V.V. Farafonov²**

¹ MGMSU them. A.I. Evdokimova, 127473, Moscow, Delegates' str., 20

Tel.+7(903) 192-24-52, e-mail: scopintsev@yandex.ru

²VINITI Russian Academy of Sciences, , Moscow 125190, 22 Usiyevich st., Bldg. 20

Keywords: aluminum, anodic oxidation, plasma electrolytic oxidation, microarc oxidation

Based on the analysis of the publications that are available in the database VINITI RAS, main trends in the development of technologies for the oxidation of aluminium and its alloys and practical use of research results are discussed. The focus of the research was paid to the formation of porous oxide structures for applications in nanotechnology and expansion of nomenclature of aluminium alloys. Physo-mechanical characteristics of oxide coatings can be significantly improved by the technology of plasma-electrolytic and microarc oxidation.

1. Анодное окисление

Анодное окисление остается основным методом обработки поверхности алюминия и его сплавов, позволяющим сформировать антикоррозионное покрытие, упрочнить поверхность изделий, обеспечить высокие электроизоляционные характеристики. Тонкие однородные оксидные слои применяются в качестве диэлектрика в конденсаторах и полупроводниковых приборах, утолщенные пористые покрытия могут служить адгезионным слоем для лаков и красок. Широкое промышленное применение технологии анодного окисления облегчается дешевизной обработки и простотой применяемого оборудования.

В основе современных технологий окисления алюминия лежат классические работы отечественных и зарубежных исследователей, изучивших основные закономерности роста оксидных пленок на поверхности алюминия. Основное внимание современных исследователей уделено вопросам управления структурой покрытий при их получении, позволяющей расширить возможные применения покрытий, и изучению поведения новых высоколегированных сплавов алюминия при окислении.

В последние годы ведутся интенсивные исследования, направленные на изыскание возможности практического использования структурных особенностей оксидных пленок на алюминии. При анодном окислении сверхчистого алюминия получают тонкие (от 10 до 4000 нм и более) пленки самоорганизованного однородного нанопористого оксида алюминия с диаметром пор от 4 до 200 нм. Эти пленки можно использовать в качестве мембран или шаблонов для получения сеточных структур металлов, нанокристаллических цилиндров и прутков, полупроводниковых соединений, эффективных фотокатализаторов [1–4]. Полученные результаты могут иметь важное значение в нанотехнологиях для создания различных наноразмерных приборов и установок в разных областях электроники [5–14].

Двух- или трехстадийным анодным окислением высокочистого алюминия получены нанопористые пленки матрицы оксида алюминия с удаленным барьерным слоем и высокоупорядоченной структурой цилиндрических пор, расположенных параллельно друг другу и перпендикулярно горизонтальной поверхности [5, 6, 11]. Использование различных электролитов, напряжений, температуры и времени окисления позволяет варьировать диаметр пор, расстояние между порами и толщину пленки [7]. При обработке высокочистого алюминия в серной кислоте получены поры с диаметром 30–35 нм и диаметром описанной окружности шестигранной ячейки 90 нм [9], в окса-

латном растворе формируются поры со средним диаметром 100 нм [10].

Одним из достоинств оксидной пленки, получаемой анодным окислением алюминиевых сплавов, является высокая электроизолирующая способность. Ее можно повысить введением в состав электролита органических добавок [15] или гидролизующихся солей, уменьшающих содержание в пленке как адсорбированной, так и химически связанной воды [16]. Введение в сульфатный электролит ПАВ увеличивает эластичность пленок, формируемых на сплаве АМг2, снижает твердость с 550 до 362 кг/мм² и сохраняет электроизоляционные характеристик оксида [17]. Фирма Groschopp, изготавливающая различные электрические приводы с вращающим моментом до 50 Нм, повышает коррозионную стойкость алюминиевых корпусов электрических приводов нанесением анодно-окисного покрытия в охлаждаемом кислотном электролите; покрытие обладает высокой твердостью и износостойкостью [18]. Сравнение коррозионной стойкости в морской атмосфере сплавов Д16ЧТ с различными видами оксидной обработки показало, что наиболее надежным способом защиты авиационных сплавов от коррозии является плакирование с анодно-окисным покрытием [19].

Оксидные покрытия толщиной 50 мкм с твердостью по Бринелю 350 получают в сульфатном электролите с добавками щавелевой и винной кислот [20].

Нанесение пористых анодно-окисных покрытий позволяет повысить прочность клеевых соединений деталей из алюминиевых сплавов [21, 22].

Сочетание высокой электрической проводимости алюминия с электроизоляционными свойствами сформированного на его поверхности оксида открывает новые применения анодного окисления при создании электронных устройств, например, для создания СВЧ устройств на основе плоскопараллельных структур типа металл-диэлектрик-металл [23]. Соединение алюминиевых электродов в генераторе озона осуществляют через диэлектрический барьерный слой, формируемый анодным окислением в щавелевой кислоте [24].

Номенклатура алюминиевых сплавов, пригодных для анодной обработки, значительно расширилась в последние годы благодаря легированию алюминия с целью улучшить механические характеристики металла. Эта тенденция привела к необходимости уточнения составов электролитов и режимов электролиза, обеспечивающих нанесение качественных покрытий на высоколегированные сплавы, поскольку практиками-галь-

ванотехниками отмечены многочисленные случаи образования точечных дефектов, ухудшающих внешний вид обработанной поверхности и защитную способность оксидного слоя. Эти дефекты связывают с образованием на поверхности сплава интерметаллидов, которые выявляются при последующем оксидировании в виде черных точек [25]. Установлено присутствие Mg, Mn, Fe, Cu, Si и их соединений в поверхностном слое сплава АМг-ЗМ и в полученной на нем оксидной пленке [26]. Для гомогенизации поверхностного слоя сплава при анодном оксидировании предложено вводить в электролит лиганды для легирующих компонентов; таким способом достигается отсутствие меди при обработке сплава Д16 [27].

Расширяется и номенклатура алюминиевых сплавов, применяемых в строительстве. Дефекты в виде микропор обнаружены на поверхности сплавов 2024 и 7075, в то время как оксидная пленка на сплаве 6063 - однородная, плотная, без дефектов поверхности; скорость роста оксидной пленки на поверхности сплава 6063 - самая большая, затем следует сплав 7075 и, наконец, сплав 2024; микротвердость и модуль упругости оксидных пленок увеличиваются в обратной последовательности [28]. Новые применения находит и защитно-декоративное оксидирование алюминиевых сплавов, улучшающее их дизайн с одновременным увеличением антикоррозионных свойств и износостойкости [29].

Окрашивание пористых анодно-окисных покрытий рекомендуют проводить в растворах неорганических соединений на переменном токе. Коррозионная стойкость образцов, окрашенных на переменном токе, выше, чем окрашенных на постоянном токе, вследствие более глубокого проникновения носителя окраски в поры анодно-окисных пленок [30]. Определены оптимальные составы сульфатно-фосфатного электролита для анодного оксидирования сплавов АМг-6 и Д-16, обеспечивающие наиболее прочное сцепление красящего катиона с оксидной пленкой [31]. Обработка на переменном токе оксидных покрытий в растворах, содержащих катионы тяжелых металлов, вызывает эффект их окрашивания. Так, включение мелкодисперсного никеля в глубокий слой пор при обработке на переменном асимметричном токе приводит к появлению интенсивной черной окраски оксидного покрытия [32]. В качестве источника соединений тяжелых металлов предложено использовать отходы гальванического производства [33]. Переменное включение анодного и катодного токов позволяет объединить стадии оксидирования алюминия и окрашивания оксида [34, 35].

Анодное оксидирование алюминия и его сплавов в фосфорной кислоте или смеси серной и фосфорной кислот остается одним из эффективных методов подготовки поверхности алюминия под гальваническое меднение и никелирование взамен цинкатной обработки [36]. В раствор оксидирования или в электролит для последующего меднения предложено вводить фториды в качестве активатора оксидного слоя [37, 38].

2. Плазменно-электролитическое и микродуговое оксидирование

Около половины всех публикаций по оксидированию алюминия и его сплавов посвящены относительно новым направлениям обработки: плазменно-электролитическому анодированию, которое проводится на постоянном токе высокого напряжения или в режиме высокочастотных разрядов, которые создают тлеющий или дуговой разряд; микродуговому оксидированию, которое проводят при пропускании переменного тока в режиме, позволяющем реализовать микродуговые разряды, перемещающиеся по поверхности изделия. Привлекательность покрытий, получаемых этими методами, связана с возможностью существенного повышения твердости и износостойкости поверхности благодаря образованию при электролизе керамоподобных структур.

Строго говоря, эти виды обработки алюминия и его сплавов можно лишь условно отнести к гальванотехнике, поскольку электрохимическая стадия плазменно-электролитического оксидирования сводится лишь к созданию первичного барьерного слоя оксида толщиной до 1 мкм, дальнейший пробой которого инициирует вторичные термохимические реакции, формирующие массив покрытия [39, 40]. Пробой парогазовой фазы, образующейся в порах покрытия при микродуговом оксидировании, вызывает процесс окисления металлической основы дна этих пор [41, 42, 43, 44]. Интересно, что плазменное электролитическое оксидирование поверхности алюминия, предварительно анодированной в растворе серной кислоты, приводит к термическим превращениям в первоначальной анодно-окисной пленке и росту оксида под этой пленкой, что приводит к формированию покрытия, состоящего из α - и β - Al_2O_3 с большим содержанием Si, Na и K во внешнем слое [45].

При микроплазменном оксидировании на частоте 4500 Гц толщина полученного покрытия практически в два раза выше (95 мкм), чем при обработке на частоте 50 Гц (55 мкм) и аналогичном режиме импульсов электрического тока прямоугольной формы; а твердость повышается при этом более чем в три раза (9500–26000 кгс/

мм²) [46]. Отмечается, что применение импульсного электрического тока прямоугольной формы значительно снижает энергетические затраты на проведение процесса: из-за резкого подъема и спада напряжения не происходит потерь на сторонние процессы, как в случае применения конденсаторных источников питания, где наблюдается плавный подъем и спад напряжения.

По утверждению авторов работы [47], увеличение размера катода при плазменно-электролитическом оксидировании способствует большей равномерности толщины оксидного покрытия и увеличению его коррозионной стойкости [47].

Исследовано также влияние состава электролита на процесс микродугового оксидирования и свойства получаемой керамики [48, 49, 50]. При сравнении различных электролитов для плазменного оксидирования (силикатного, фосфатного, боратного и алюминатного) установлено, что в растворах алюминатов удается получить наиболее твердые покрытия (HV0,1 = 1100 МПа), состоящие в основном из γ -Al₂O₃ [48].

При микроплазменном оксидировании в импульсном анодно-катодном режиме из электролитов с добавками дихромата, молибдата и вольфрамата получены покрытия черного цвета с повышенной коррозионной стойкостью, износостойкостью и термостойкостью [51, 52], а при добавлении соединений кобальта в электролит - керамические покрытия голубого цвета с пониженным коэффициентом трения [53]. При введении в электролиты суспензии фторопласта формируются покрытия, отличающиеся повышенной коррозионной стойкостью, износостойкостью и антифрикционными свойствами; подобный результат дает и обработка фторопластом после оксидирования [54, 55].

Энергия, выделяющаяся в каналах нано- или микродуговых разрядов, определяет скорость роста покрытий, их состав, структуру и свойства; увеличение количества выделяющейся энергии ведет к образованию твердых, износостойких, антикоррозионных покрытий. Поэтому многочисленные исследования посвящены изучению зависимости свойств покрытий, получаемых методом микродугового оксидирования, от режима проведения процесса [56, 57, 58, 59]. Так, при данном соотношении катодной и анодной плотности тока ее увеличение приводит к снижению количества микропор в покрытии, при этом их размер, толщина и твердость покрытия увеличиваются [60]. Определено, что при увеличении соотношения катодной и анодной составляющих тока от 0,8 до 1,2 уменьшается количество пор и образуется более однородная, сглаженная поверхность; в плотных бездефектных местах содержание оксида алю-

миния возрастает, а на участках со сложной рельефной структурой преобладают алюмосиликаты и поверхностные комплексы, образовавшиеся из состава электролита [61, 62]. Установлено, что введение катодной составляющей в поляризующий сигнал при плазменно-электролитическом оксидировании приводит к образованию поверхностных слоев, более устойчивых в коррозионно-активных средах и обладающих улучшенными механическими характеристиками по сравнению с покрытиями, полученными при поляризации только анодной составляющей [63]. От суммарной плотности тока и соотношения катодной и анодной составляющей зависит также и износостойкость сформированных микродуговым оксидированием покрытий [64].

При микродуговом оксидировании высоколегированных алюминиевых сплавов на структуру, состав и свойства покрытия могут оказывать влияние компоненты сплава [65, 66]. Так, при обработке сплава, содержащего 4,5% меди, в составе покрытий помимо γ -Al₂O₃ обнаружены муллит Al₂SiO₅ и оксид меди CuO [65].

Установлено, что скорость коррозии покрытий, полученных микродуговым оксидированием, в условиях ускоренных испытаний в 5 раз ниже, чем у твердого анодно-окисного покрытия, полученного гальваническим методом [67]. Высокая коррозионно-защитная способность микродуговых ПК связана не с их малой сквозной пористостью, а с низким значением отношения площади поперечного сечения у всех этих пор к их длине. Показано, что только при применении дополнительных противоэлектродов и диэлектрических экранов можно получать равномерные по толщине и свойствам износостойкие покрытия на всей поверхности или только на требующих защиты участках поверхности изделий из алюминиевых сплавов сложной геометрической формы [68].

Широкому применению данного способа обработки алюминия в промышленности препятствуют высокие энергозатраты при получении многофункциональных покрытий, необходимость специальных источников тока, отсутствие полной информации о поведении различных алюминиевых сплавов при плазменной обработке, которая позволяла бы управлять структурой, толщиной и свойствами получаемых покрытий. Очевидно, что пока микродуговое оксидирование не может полностью заменить традиционное анодное оксидирование алюминия и его сплавов.

В этой связи заслуживает интереса сравнение свойств оксидных покрытий на алюминии АД0 и сплавах АМгЗ, Д16, полученных традиционным анодным оксидированием в щавелевой кислоте и микродуговым оксидированием в рас-

творе едкого кали и борной кислоты [69]. Установлено, что на алюминии АД0 традиционные покрытия толщиной 85 мкм, полученные за 1 час обработки, в основном состоят из аморфного Al_2O_3 , тогда как покрытия толщиной 210 мкм, сформированные за 1,5 ч микродугового оксидирования, в основном состоят из кристаллического оксида алюминия ($\alpha-Al_2O_3$ и $\gamma-Al_2O_3$), содержание которого может достигать 95%. Выявлено, что значения твердости традиционных анодно-окисных покрытий обычно находятся в интервале 3,5–5,5 ГПа, а покрытий, полученных микродуговым оксидированием – в интервале 12,5–23,5 ГПа, при этом наиболее твердые слои формируются на АД0, а наименее твердые – на Д16. Напряжение пробоя традиционных покрытий, как правило, не превышает 2 кВ, а напряжение пробоя плазменных покрытий может превышать 3 кВ. При этом наибольшие значения данного показателя отмечены у покрытий на АД0, а наименьшие – у покрытий на Д16. Удельное электросопротивление качественных микродуговых покрытий составляет 10^{13} – 10^{14} Ом \times м, а качественных анодно-окисных покрытий 10^{11} – 10^{12} Ом \times м. При этом себестоимость микродуговой обработки в 20 раз выше, чем себестоимость обработки классическим методом. Нельзя не согласиться с выводом авторов, что в случаях, когда требуемые свойства покрытий могут обеспечить оба метода, использование менее энергозатратного традиционного метода оксидирования является более рациональным [69]. Микродуговое и плазменное электролитическое оксидирования целесообразно применять тогда, когда формируемому материалу предъявляются требования, выполнить которые невозможно с помощью традиционных методов обработки.

3. Другие методы оксидирования и области применения пленок оксида алюминия

Выше мы отмечали значение анодного оксидирования в качестве метода подготовки поверхности алюминиевых сплавов до нанесения гальванических металлических покрытий. В исследованный период число таких работ существенно выросло, к ним добавились исследования, касающиеся других способов оксидирования, а также расширения областей использования оксидов алюминия. В работе [70] обсуждены результаты применения локального оксидирования с последующим запечатыванием пор гальваническим покрытием Ni-Ag к сварному соединению алюминиевых сплавов. В результате увеличилась коррозионная стойкость, снизилось число дефектов, пористость. Модифицированный оксидный слой

на алюминиевых деталях теплообменников получали анодным оксидированием из электролита, содержащего углеродные нанотрубки [71, 72, 73]. Покрытие обеспечивало существенное улучшение теплоотдающих свойств поверхности. В [74] рассмотрен перспективный метод поверхностного упрочнения поршневых алюминиевых сплавов – микродуговое оксидирование. Предложены и рассмотрены теоретические и практические схемы формирования оксидных слоев поверхностного покрытия в водных электролитах. Показан механизм образования границы раздела основного металла, барьерного и наружного слоев оксидных пленок. Рассмотрено формирование слоев с большой пористостью и методы воздействия на нее. Структуру, морфологию, свойства оксидных слоев изучали после плазменного электролитического оксидирования сплава 7075, предложен способ регулирования пористости, в т.ч. введением в исходный электролит солей циркония [75]. Для усиления коррозионной стойкости и гидрофильности медицинских имплантатов на основе нового сплава Ti-Al-Nb изучены оптимальные условия формирования самоорганизованных нанопористых/нанотрубчатых оксидных пленок при анодной модификации порошкового сплава во фторсодержащих электролитах [76]. Показано, что при гальваностатическом и вольтстатическом режимах анодирования алюминидов титана на его поверхности образовывалась рентгеноаморфная оксидная пленка гетерогенного состава с размерами пор в диапазоне от 40 до 80 нм, толщиной от 0,3 до 1,0 мкм [77].

Следует отметить, что изучение процессов образования металлических гальванических покрытий на оксидах алюминия способствовало формированию такого направления исследований, как получение наноматериалов (трубки, проволоки и др.) в порах алюминий-оксидных пленок на алюминиевой фольге и разных подложках. В последние годы число таких работ значительно увеличилось, как и областей, где эти наноматериалы применяются. Таким методом получены проволоки и стержни кобальта [78], индия [79], олова, сурьмы [80], сплавов палладий-серебро [81], железо-никель [82] и др. Естественно, решение этих задач потребовало более глубокого изучения процессов формирования матриц [83, 84, 85].

Проведенный анализ более 300 литературных источников показал, что в гальванотехнике сохраняется высокий интерес к алюминию, его сплавам и оксидам, как в виде пленок, так и наноматериалов на их основе.

Литература

1. Li J., Papadopoulos C., Xu J.M. and Moskovits M. Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75, P. 367-369.
2. Yin A.J., Li J., Jian W., Bennett A.J. and Xu J.M. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79, № 7. P. 1039-1041.
3. Yang Y., Chen H., Mei Y., Chen J., Wu X., Bao X. Anodic alumina template on Au/Si substrate and preparation of CdS nanowires // *Solid State Communications.* 2002. V.123, № 6-7. P. 279-282.
4. Jang W.Y., Kulkarni N.N., Shih C.K. and Yao Z. Electrical characterization of individual carbon nanotubes grown in nanoporous anodic alumina templates // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84, № 7. P. 1177-1179.
5. Зейниденов А.К., Ибраев Н.Х., Оспанова Ж., Аганина Г. Получение нанопористых пленок оксида алюминия с удаленным барьерным слоем. // *Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения: Материалы Международной научно-технической конференции "INTERMATIC – 2012", Москва, 3-7 дек., 2012. Ч. 3. – М., 2012. – С. 162-164.*
6. Nasirpouri F., Abdollahzadeh M., Almasi M. J., Parvini-Ahmadi N. A comparison between self-ordering of nanopores in aluminium oxide films achieved by two- and three-step anodic oxidation // *Curr. Appl. Phys.* 2009. V. 9, № 1, adden. 1, P. S91-S94.
7. Шипилов А.А. Пористый оксид алюминия. Перспективы и получение. // *Труды Всероссийской научно-практической конференции "Энергетика: состояние, проблемы, перспективы", Оренбург, 23-25 окт., 2012. Оренбург, 2012. – С. 392-394.*
8. Тепляков М.В., Иншаков Д.В., Илларионов А.И., Иванов Н.А., Колесников С. С., Цыганов П. Ю. Физико-химические условия формирования наноструктурированной поверхности алюминия // *Вопр. естествозн.* 2013, № 1, С. 88-94, 137.
9. Щербakov А.И., Скворцова И.Б., Золотаревский В.И., Чернова Г.П., Мащенко В.Е. Исследование процесса формирования нанопористого оксида при анодировании алюминия // *Физикохимия поверхности и защита матер.* 2009. Т. 45, № 1. С. 71-74.
10. Прокушева Е.Р., Животенко О.С., Сладкопевцев Б.В., Донцов А.И. Синтез высокоупорядоченного пористого Al₂O₃ методом анодного оксидирования предварительно обработанных алюминиевых фольг // *6 Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для моло-*

References

1. Li J., Papadopoulos C., Xu J.M., Moskovits M. Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications // *Appl. Phys. Lett.* 1999. V. 75. P. 367-369.
2. Yin A.J., Li J., Jian W., Bennett A.J., Xu J.M. Fabrication of highly ordered metallic nanowire arrays by electrodeposition // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79, № 7. P. 1039-1041.
3. Yang Y., Chen H., Mei Y., Chen J., Wu X., Bao X. Anodic alumina template on Au/Si substrate and preparation of CdS nanowires // *Solid State Communications.* 2002. V.123, № 6-7. P.279-282.
4. Jang W.Y., Kulkarni N.N., Shih C.K. and Yao Z. Electrical characterization of individual carbon nanotubes grown in nanoporous anodic alumina templates // *Appl. Phys. Lett.* 2004. V. 84, № 7. P. 1177-1179.
5. Zeynidenov A.K., Ibrayev N.Kh., Ospanova Zh., Aganina G. Receipt of nanoporous alumina films with a remote barrier layer // *Fundamentalnyye problemy radioelektronnogo priborostroyeniya: Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "INTERMATIC – 2012". Moskva. 3-7 dek. 2012. Ch. 3. – M. 2012. – S. 162-164.*
6. Nasirpouri F., Abdollahzadeh M., Almasi M. J., Parvini-Ahmadi N. A comparison between self-ordering of nanopores in aluminium oxide films achieved by two- and three-step anodic oxidation // *Curr. Appl. Phys.* 2009. V. 9, № 1. adden. 1. P. S91-S94.
7. Shipilov A.A. Porous aluminum oxide. // *Trudy Vserossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Energetika: sostoyaniye. problemy. perspektivy". Orenburg. 23-25 okt., 2012. Orenburg. 2012. – S. 392-394.*
8. Teplyakov M.V., Inshakov D.V., Illarionov A.I., Ivanov N.A., Kolesnikov S. S., Tsyganov P. Yu. The physico-chemical conditions of nanosurface of aluminum // *Vopr. estestvozn.* 2013, № 1. S. 88-94. 137.
9. Shcherbakov A.I., Skvortsova I.B., Zolotarevskii V.I., Chernova G.P., Mashchenko V.E. Formation of nanoporous oxide at aluminum anodizing // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2009. T. 45, № 1. C. 67-70.
10. Prokusheva E.R., Zhivotenko O.S., Sladkoptsev B.V., Dontsov A.I. Synthesis of porous Anodic oxidation method of Al₂O₃ pretreated aluminum foils // *6 Vserossiyskaya konferentsiya po nanomaterialam s elementami nauchnoy shkoly dlya molodezhi "NANO 2016". Moskva. 22-25 noyab., 2016: Sbornik materialov. M., 2016. – S. 514-515.*

- дежи "НАНО 2016", Москва, 22-25 нояб., 2016: Сборник материалов. М., 2016. – С. 514-515.
11. Юферов Ю.В., Баранов М.В., Стоянов О.В., Бекетов А.Р., Кокорин А.Ф. Исследование условий получения нанопористого покрытия на алюминии марки А7Е методом анодного оксидирования // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2017. Т. 20, №12. С. 27-30.
12. Воробьева А.И., Уткина Е.А. Ходин А.А. Исследование механизма самоорганизации при формировании самоупорядоченной структуры пористого анодного оксида алюминия // Микроэлектроника. 2007. Т. 36, № 6. С. 437-445.
13. Garcia-Vergara S.J., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H. Stress generated porosity in anodic alumina formed in sulphuric acid electrolyte // Corros. Sci. 2007. V. 49, № 10. P. 3772-3782.
14. Щербаков А.И., Оше Е.К., Скворцова И.Б., Чернова Г.П., Золотаревский В.И. Формирование нанопористых анодных пленок на чистом алюминии в серной кислоте // Физикохимия поверхности и защита матер. 2011. Т. 47, № 2. С. 176-180.
15. Федорова Е.А., Лысова Е.К. Хемосорбция адамантана и его производных на поверхности анодно поляризованных сплавов алюминия и титана в электролитах анодирования // Ж. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 2. С. 264-268.
16. Динабургская Л.З., Нечаев А.В., Нечаев А.А. Структура электроизоляционных оксидных покрытий на анодированном алюминии // Актуальные проблемы электрохимической технологии: Сборник статей молодых ученых. Саратов: СГТУ. – Саратов, 2008. – С. 182-184.
17. Тимина А.А., Динабургская Л.З., Нечаев А.В. Диэлектрические свойства анодного оксида алюминия, полученного в электролитах с добавками ПАВ // Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии: 9 Всероссийская конференция молодых ученых, Саратов, сент., 2013: Межвузовский сборник научных трудов. – Саратов. 2013. – С. 13-17.
18. Beschichtung für Aluminium-Legierungen // Werkst. Fertig. 2012, № 4. P. 43.
19. Семенычев В.В. Коррозионная стойкость листов сплава Д16ЧТ в морских условиях с различными видами // 10 Международная конференция "Покрyтия и обработка поверхности" (ExpoCoating), Москва, 26-28 марта, 2013: Тезисы докладов. – М., 2013. – С. 86-87.
20. Zhou Ya, Zhou Jia, Jiang Yi-min. Technology of solid anodizing of Al alloy at ~ 20 °C in a mixed electrolyte containing sulfuric, oxalic and tartaric acids // Cailiaobaohu=Mater. Prot.. 2012, V.45, № 2. P. 45-48.
21. Каримова С.А., Павловская Т.Г., Петрова А.П. Подготовка поверхности алюминиевых спла-
11. Yuferov Yu.V., Baranov M.V., Stoyanov O.V., Beketov A.R., Kokorin A.F. A study of the conditions for obtaining a nanoporous coatings on aluminum anode oxidation method A7e brand // Vestn. Kazan. tekhnol. un-ta. 2017. T. 20, №12. S. 27-30.
12. Vorobyeva A.I., Utkina E.A. Khodin A.A. Study on self-organization mechanism in the formation of structure of porous anodic aluminum oxide // Mikroelektronika. 2007. T. 36, № 6. S. 437-445.
13. Garcia-Vergara S.J., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H. Stress generated porosity in anodic alumina formed in sulphuric acid electrolyte // Corros. Sci. 2007. V. 49, № 10. P. 3772-3782.
14. Shcherbakov A.I., Oshe E.K., Skvortsova I.B., Chernova G.P., Zolotarevskii V.I. Formation of nanoporous anodic films on pure aluminum in sulfuric acid // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2011. T. 47, № 2. C. 203-207.
15. Fedorova E.A., Lysova E.K. Chemisorption of adamantane and its derivatives on the surface of anodically polarized aluminum and titanium alloys in anodizing electrolytes // Russian Journal of Applied Chemistry. 2006. T. 79, № 2. C. 264-268.
16. Dinaburskaya L.Z., Nechayev A.V., Nechayev A.A. Structure of insulating oxide coatings on aluminium anodized // Aktualnyye problemy elektrokhimicheskoy tekhnologii: Sbornik statey molodykh uchenykh. Saratov: SGTU. – Saratov. 2008. – S. 182-184.
17. Timina A.A., Dinaburskaya L.Z., Nechayev A.V. Dielectric properties of Anodic aluminum oxide obtained in electrolytes containing surfactants // Sovremennyye problemy teoreticheskoy i eksperimentalnoy khimii: 9 Vserossiyskaya konferentsiya molodykh uchenykh. Saratov. sent., 2013: Mezhdunarodnyy sbornik nauchnykh trudov. – Saratov. 2013. – S. 13-17.
18. Pokrytiye alyuminiyevykh korpusov. Beschichtung für Aluminium-Legierungen // Werkst. Fertig. 2012, № 4. P. 43.
19. Semenychev V.V. Corrosion resistance alloy D16ChT sheets in a marine environment with different kinds // 10 Mezhdunarodnaya konferentsiya "Pokrytiya i obrabotka poverkhnosti" (ExpoCoating). Moskva. 26-28 marta. 2013: Tezisy докладov. – M., 2013. – S. 86-87.
20. Zhou Ya, Zhou Jia, Jiang Yi-min. Technology of solid anodizing of Al alloy at ~ 20 °C in a mixed electrolyte containing sulfuric, oxalic and tartaric acids // Cailiaobaohu=Mater. Prot.. 2012, V.45, № 2. P. 45-48.
21. Karimova S.A., Pavlovskaya T.G., Petrova A.P. Surface preparation of aluminum alloys using

- вов с применением анодного оксидирования // Клеи. Герметики. Технол. 2014, № 1. С. 34–38.
22. Павловская Т.Г., Волков И.А., Козлов И.А., Наприенко С.А. Экологически улучшенная технология обработки поверхности алюминиевых сплавов //Тр. ВИАМ: Электрон. науч. журнал. 2016, № 7. С. 13–20.
23. Hourdakis Emmanouel, Nassiopoulou Androula G. Method for Al thin film surface nanostructuring using Al imprinting and anodic oxidation: Application to a high capacitance density metal-insulator-metal capacitor // Thin Solid Films. 2017. V. 621, P. 36–41.
24. Пат. 2640586 RU, МПК С25В 11/00 (2006.01), С25В 1/00 (2006.01), С25В 1/13 (2006.01), С01В 13/11 (2006.01). Способ формирования барьерного покрытия на паяных алюминиевых электродах генератора озона / Крамаренко А. Е., Крамаренко Е. И., Горбатский Ю. В., Сторчай Е. И., Смородин А. И. № 2016127867; заявл. 11.07.2016; опубл. 10.01.2018.
25. Семенычев В.В., Салахова Р.К. О природе образования "черных точек" на поверхности крупногабаритных деталей из алюминиевых сплавов в процессе анодного оксидирования // Вестн. СГАУ. 2014, № 3. С. 79–84.
26. Самойленко С.О., Байрачный В.Б., Аткина Д.П., Якушева Р.В. Вплив анодного оксидування на хімічний склад алюмінієвих сплавів АМг //Вопр. химии и хим. технол. 2011, № 4, ч. 2. С. 165–167, 314, 344.
27. Сахненко Н.Д., Ведь М.В., Зинь И.Н., Корний С.А. Принципы повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия: гомогенизация поверхности //Укр. хим. ж. 2010. Т. 76, № 9–10. С. 50–55.
28. Zhang Yan-bin, Lin Jia-yu, Yu Jia-yin. Preparation and properties of oxide films on aluminum profiles for building //Cailiaobaohu=Mater. Prot. 2016. V. 49, № 7. P. 60–62.
29. Николаев И.В., Жукова Л.Т. Совершенствование дизайна поверхности алюминиевых изделий анодированием //Дизайн. Матер. Технол. 2015. №3. С. 43–45, 97.
30. Савельева Е.А., Зобкова А.С., Попова С.С., Фролова О.В. Электрохимическое окрашивание анодного оксида алюминия в марганцевокислых электролитах //Материалы Всероссийской конференции "Электрохимия и экология", ЮРГТУ, Новочеркасск, 17–20 сент., 2008. – Новочеркасск, 2008. – С. 34.
31. Савельева Е.А., Попова С.С., Маркина А.Ю. Влияние состава электрода и электролита предварительного оксидирования на кинетику электрохимического окрашивания сплавов алюминия //Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2007, № 2, Вып. 2. С. 125–133.
- Anodic oxidation // Klei. Germetiki. Tekhnol. 2014, № 1. S. 34–38.
22. Pavlovskaya T. G., Volkov I. A., Kozlov I. A., Napriyenko S. A. Environmentally improved surface treatment technology of aluminum alloys //Tr. VIAM: Elektron. nauch. zhurnal. 2016. № 7. P. 13–20.
23. Hourdakis Emmanouel. Nassiopoulou Androula G. Method for Al thin film surface nanostructuring using Al imprinting and anodic oxidation: Application to a high capacitance density metal-insulator-metal capacitor // Thin Solid Films. 2017. V. 621. P. 36–41.
24. Pat. 2640586 RU. MPK C25B 11/00 (2006.01). C25B 1/00 (2006.01). C25B 1/13 (2006.01). C01B 13/11 (2006.01). Method of forming a barrier coating on brazed aluminum electrodes of an ozone generator / Kramarenko A. E., Kramarenko E. I., Gorbatskiy Yu. V., Storchay E. I., Smorodin A. I. № 2016127867; zayavl. 11.07.2016; opubl. 10.01.2018.
25. Semenychev V.V., Salakhova R.K. About the nature of education "black dots" on the surface of large parts of aluminium alloys by Anodic oxidation process// Vestn. SGAU. 2014, № 3. S. 79–84.
26. Samoylenko S.O., Bayrachniy V.B., Atkina D.P., Yakusheva R.V. Effect of Anodic oxidation on aluminum alloy //Vopr. khimii i khim. tekhnol., 2011, № 4. ch. 2. S. 165–167. 314. 344.
27. Sakhnenko N.D., Ved M.V., Zin I.N., Korniy S.A. Principles of improving corrosion resistance of aluminium alloys: homogenization of surface //Ukr. khim. zh. 2010. V. 76, № 9–10. S. 50–55.
28. Zhang Yan-bin. Lin Jia-yu. Yu Jia-yin. Preparation and properties of oxide films on aluminum profiles for building // Cailiaobaohu=Mater. Prot. 2016. V. 49, № 7. P. 60–62.
29. Nikolayev I.V., Zhukova L.T. Improvement design of the surface of anodized aluminum products //Dizayn. Mater. Tekhnol. 2015. №3. S. 43–45. 97.
30. Savelyeva E.A., Zobkova A.S., Popova S.S., Frolova O.V. Electrochemical dyeing of Anodic aluminum oxide in Mn electrolytes //Materialy Vserossiyskoy konferentsii "Elektrokhimiya i ekologiya". YuRGTU. NovoCherkassk. 17–20 sent., 2008. – NovoCherkassk. 2008. – S. 34.
31. Savelyeva E.A., Popova S.S., Markina A.Yu. Influence of composition of the electrode and the electrolyte prior oxidation kinetics of electrochemical dyeing of aluminum alloys // Vestn. Saratov. gos. tekhn. un-ta. 2007. № 2. Vyp. 2. S. 125–133.
32. Bepalova Zh.I., Klushin V.A., Pyaterko I.A., Soyev V.G., Kudryavtsev Yu.D. A study on the

32. Беспалова Ж.И., Клушин В.А., Пятерко И.А., Сойер В.Г., Кудрявцев Ю.Д. Исследование возможности получения оптически черных покрытий на поверхности алюминия и его сплавов // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Естеств. н. 2008. Спец. вып. С. 59-62, 135.
33. Фролова О.В., Савельева Е.А. Влияние концентрации серной кислоты на электрохимическое окрашивание алюминиевого сплава D16 // Нанотехнологии и наноматериалы: современное состояние и перспективы развития в условиях Волгоградской области: Материалы 3 Всероссийской научно-технической конференции, Волгоград, 22-23 дек., 2010. – Волгоград, 2011. – С. 346-351.
34. Танцеров А.А. Нетрадиционная высокопроизводительная линия электрохимического окрашивания алюминия // 27 Международная научная конференция "Математические методы в технике и технологиях (ММТТ-27)", Саратов, 22-24 апр., 2014: Участники школы молодых ученых и программы умник: Сборник трудов. Т. 11. – Тамбов. 2014. – С. 33-36.
35. Танцеров А. А., Фролова О. В., Финаенов А. И., Савельева Е. А. Одностадийное электрохимическое формирование окрашенных оксидных наноструктур на алюминии // Дизайн. Матер. Технол. 2012. № 5. С. 141-144, 166.
36. Девяткина Т.И., Спасская М.М., Москвичев А.Н., Рогожин В.В., Михаленко М.Г. Анодное оксидирование алюминия и его сплавов для получения качественных гальванических покрытий // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 4, ч. 1. С. 109-114.
37. Девяткина Т.И., Яровая Е.И., Рогожин В.В., Маркова Т.В., Михаленко М.Г. Анодное оксидирование сложнопрофильных деталей из алюминия и его сплавов с последующим электроосаждением медных покрытий // Ж. прикл. химии. 2014. Т. 87, № 1. С. 58-65.
38. Пат. 2471020 RU. МПК C25D 5/44 (2006.01), C25D 11/20 (2006.01). Способ нанесения медного гальванического покрытия на детали из алюминия и его сплавов / Девяткина Т.И., Рогожин В.В., Большакова О.А., Думитраш О.В., Михаленко М.Г. № 2011146369/02; заявл. 15.11.2011; опубл. 27.12.2012.
39. Снежко Л.А., Гуревина Н.Л., Калинин О.А., Миснянкин Д.А., Головенко В.А. Особенности механизма окисления алюминия под действием анодного искрения // Вопр. химии и хим. технол.. 2014, № 5-6. С. 82-86.
40. Снежко Л.А. Природа анодного газа при плазменном электролитическом оксидировании //Физикохимия поверхности и защита матер. 2014. Т. 50, № 6. С. 579.
- possibilities of obtaining optically black coating on the surface of aluminum and its alloys // Izv. vuzov. Sev.-Kavk. region. Estestv. n. 2008. Spets. vyp. S. 59-62. 135.
33. Frolova O.V., Savelyeva E.A. The effect of sulfuric acid concentration on electrochemical dyeing of aluminum alloy D16 // Nanotekhnologii i nanomaterialy: sovremennoye sostoyaniye i perspektivy razvitiya v usloviyakh Volgogradskoy oblasti: Materialy 3 Vserossiyskoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii. Volgograd. 22-23 dek., 2010. – Volgograd. 2011. – S. 346-351.
34. Tantserev A.A. Alternative high-performance line of electrochemical dyeing of aluminum // 27 Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya "Matematicheskiye metody v tekhnike i tekhnologiyakh (MMTT-27)". Saratov. 22-24 apr., 2014: Uchastniki shkoly molodykh uchenykh i programmy umnik: Sbornik trudov. T. 11. – Tambov. 2014. – S. 33-36.
35. Tantserev A. A., Frolova O. V., Finayenov A. I., Savelyeva E. A. One step electrochemical formation of colored oxide nanostructures on aluminium // Dizayn. Mater. Tekhnol., 2012. № 5. S. 141-144. 166.
36. Devyatkina T.I., Spasskaya M.M., Moskvichev A.N., Rogozhin V.V., Mikhalenko M.G. Anodic oxidation of aluminium and its alloys for electroplating of high // Vestn. Nizhegor. un-ta im. N.I. Lobachevskogo. 2013, № 4. ch. 1. P. 109-114.
37. Devyatkina T.I., Yarovaya E.I., Rogozhin V.V., Markova T.V., Mikhalenko M.G. Anodic oxidation of complex shaped items of aluminum and aluminum alloys with subsequent electrodeposition of copper coatings // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. V. 87. № 1. С. 54-60.
38. Pat. 2471020 RU. МПК C25D 5/44 (2006.01). C25D 11/20 (2006.01). Method for deposition of copper plating on parts made of aluminum and its alloys / Devyatkina T.I., Rogozhin V.V., Bolshakova O.A., Dumitrash O.V., Mikhalenko M.G. № 2011146369/02; zayavl. 15.11.2011; opubl. 27.12.2012.
39. Snezhko L.A., Gurevina N.L., Kalinichenko O.A., Misnyankin D.A., Golovenko V.A. Features of aluminium oxidation mechanism under the influence of anode arcing // Vopr. khimii i khim. tekhnol., 2014, № 5-6. S. 82-86.
40. Snezhko L.A. Nature gas at anode plasma electrolytic oxidation //Protection of metals and phisical chemistry of surface. 2014. V. 50, № 6. S. 579.
41. Rakoch A.G., Magurova Yu.V., Bardin I.V., Elkhag G.M., Zharinov P.M., Kovalev B.L. Heat oxidation of DNA mikrochannels with mikroarc

41. Ракоч А.Г., Магурова Ю.В., Бардин И.В., Эльхаг Г.М., Жаринов П.М., Ковалев В.Л. Экзотермическое окисление дна каналов микроразрядов при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 12. С. 36-40.
42. Rakoch A.G., Magurova Yu.V., Bardin I.V., El'Khag G.M., Zharinov P.M., Kovalev V.L. Exothermal oxidation of the bottom of discharge channels upon Microarc oxidation of aluminum alloys // Protection of Metals. 2008. V. 44, № 7, P. 710-714.
43. Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Gurevina N.L., Patalakha V.A., Matthews A. Excessive oxygen evolution during plasma electrolytic oxidation of aluminium // Thin Solid Films. 2007. V. 516, P. 460-464.
44. Shen D.J., Wang Y.L., Nash P., Xing G.Z. Microstructure, temperature estimation and thermal shock resistance of PEO ceramic coatings on aluminum // Journal of materials processing technology. 2008. V. 205, P. 477-481.
45. Matykina E., Arrabal R., Mohamed A., Skeldon P., Thompson G.E. Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium // Corros. Sci.. 2009. V. 51, № 12, P. 2897-2905.
46. Пономарев И.С., Кривоносова Е.А. Повышение эксплуатационных свойств сварных швов из алюминиевых сплавов при обработке микроплазменным оксидированием // Инновационные технологии в материаловедении и машиностроении (ИТММ-2016): Материалы 3 Международной научно-практической конференции, Пермь, 3-7 окт., 2016. – Пермь, 2016. – С. 120-123.
47. Tian Qin-wen, Guo Xiao-juan, Li Mu-qin, Ma Tian-yu. The effect of cathode area on the properties and homogeneity of micro-arc oxide coatings // Zhongguobiaomiangongcheng=China Surface Eng. 2015. V. 28, № 3, P. 70-75.
48. Chuanyu Sun, Wang Yu. Influence of electrolyte parameters on the properties of the ceramic coatings deposited on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation // Порош. металлургия (Украина). 2015. № 1-2. С. 124-130.
49. Хохлов В.В., Ракоч А.Г., Хла Мо, Жаринов П.М., Баутин В.А., Бардин И.В. Влияние силиката натрия на механизм роста оксидно-керамических при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия: материалы, защита. 2007, №1. С. 28-33.
50. Wang K., Koo B.H., Lee C.G. et al. Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009, № 19. P. 866-870.
51. Пат. 2459890 RU. МПК C25D 11/14 (2006.01), C25D 15/00 (2006.01). Способ получения оптически черного оксидно-керамического покрытия oxidation of aluminium alloys // Korroziya: materialy. zashchita. 2007. № 12. S. 36-40.
42. Rakoch A.G., Magurova Yu.V., Bardin I.V., El'Khag G.M., Zharinov P.M., Kovalev V.L. Exothermal oxidation of the bottom of discharge channels upon Microarc oxidation of aluminum alloys // Protection of Metals. 2008. V. 44, № 7. P. 710-714.
43. Snizhko L.O., Yerokhin A.L., Gurevina N.L., Patalakha V.A., Matthews A. Excessive oxygen evolution during plasma electrolytic oxidation of aluminium // Thin Solid Films. 2007. V. 516. P. 460-464.
44. Shen D.J., Wang Y.L., Nash P., Xing G.Z. Microstructure. temperature estimation and thermal shock resistance of PEO ceramic coatings on aluminum // Journal of materials processing technology. 2008. V. 205. P. 477-481.
45. Matykina E., Arrabal R., Mohamed A., Skeldon P., Thompson G.E. Plazmennoye elektroliticheskoye oksidirovaniye predvaritelno anodirovannogo alyuminiya. Plasma electrolytic oxidation of pre-anodized aluminium // Corros. Sci., 2009. V. 51, № 12. P. 2897-2905.
46. Ponomarev I.S., Krivonosova E.A. Increased operational properties of welded joints during processing of mikroplasma oxidation of aluminum alloys during processing // Innovatsionnyye tekhnologii v materialovedenii i mashinostroyenii (ITMM-2016): Materialy 3 Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Perm. 3-7 okt., 2016. – Perm. 2016. – S. 120-123.
47. Tian Qin-wen. Guo Xiao-juan. Li Mu-qin. Ma Tian-yu. The impact area of the cathode on properties and uniformity of microarc oxide coatings // Zhongguobiaomiangongcheng=China Surface Eng., 2015. V. 28, № 3. P. 70-75.
48. Chuanyu Sun. Wang Yu. Influence of electrolyte parameters on the properties of the ceramic coatings deposited on aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation // Porosh. metallurgiya (Ukraine). 2015. № 1-2. P. 124-130.
49. Khokhlov V.V., Rakoch A.G., Khla Mo. Zharinov P.M., Bautin V.A., Bardin I.V. Effect of sodium silicate on growth mechanism of oxide ceramic with mikroarc oxidation of aluminium alloys // Korroziya: materialy. zashchita. 2007. №1. S. 28-33.
50. Wang K., Koo B.H., Lee C.G. et al. Effects of electrolytes variation on formation of oxide layers of 6061 Al alloys by plasma electrolytic oxidation // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009. № 19. P. 866-870.
51. Pat. 2459890 RU. МПК C25D 11/14 (2006.01), C25D 15/00 (2006.01). A method of obtaining optically black oxide-ceramic coating on the

- тия на поверхности алюминия и его сплавах / Беспалова Ж.И., Паненко И.Н. № 2011130828/02; заявл. 22.07.2011; опубл. 27.08.2012.
52. Беспалова Ж.И., Паненко И.Н. Формирование микродуговых покрытий на поверхности сплава алюминия Д16 // *Ж. прикл. химии*. 2013. Т. 86, № 5. С. 686-690.
53. Wang Zhijang, Nie Xueyuan, Hu Henry, Hussein Riyad O. In situ fabrication of blue ceramic coating sonwrought Al alloy 2024 by plasma-electrolytic oxidation // *J. Vac. Sci. and Technol. A*. 2012. V. 30, № 2. P. 021302/1-021302/7.
54. Пат. 2466218 RU. МПК C25D 15/00 (2006.01). Способ микродугового получения композиционного покрытия на алюминии и его сплавах / Беспалова Ж.И., Паненко И.Н., Большенко А.В., Клущин В.А. № 2011130830/02; заявл. 22.07.2011; опубл. 10.11.2012.
55. Пат. 2602903 RU. МПК C25D 11/06 (2006.01), C25D 11/18 (2006.01), C09D 127/18 (2006.01), B05D 7/00 (2006.01). Способ получения износостойких покрытий на изделиях из алюминия и его сплавов / Нечаев Г.Г., Кучмин И.Б., Кошуро В.А., Мартюшов Г.Г., Пичхидзе С.Я. № 2015128434/05; заявл. 13.07.2015; опубл. 20.11.2016.
56. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Жаринов П.М., Щедрина И.И., Ковалев В.И. Влияние катодной составляющей тока на кинетику роста микродуговых покрытий на поверхности алюминиевых сплавов // *Коррозия: материалы, защита*. 2008, № 11. С. 30-34.
57. Ракоч А.Г., Дуб А.В., Бардин И.В., Ковалев В.И., Сеферян А.Г., Щедрина И.И. К вопросу о влиянии комбинированных режимов на предельную толщину микродуговых покрытий // *Коррозия: материалы, защита*. 2009, № 11. С. 32-36.
58. Гордиенко П.С., Панин Е.С., Достовалов А.В., Усольцев В.К. Вольтамперные характеристики системы металл-оксид-электролит при поляризации электродов импульсным напряжением // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2009. Т. 45, № 4. С. 433-440.
59. Jaspard-Mecuson F., Czerwiec T., Henrion G. et al. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process // *Surface and Coatings Technology*. 2007. V. 201, P. 8677-8682.
60. Zhao Hui, Zhu Qizhu, Jin Guang, Du Chunyan, Yang Jinhua. Влияние плотности тока на микроструктуру и микротвердость покрытия, полученного на алюминии микродуговым оксидированием // *Shenzhendaxuexuebao. Ligongban=J. Shenzhen Univ. Sci. and Eng*. 2014. V. 31, № 1. P. 83-87.
61. Трушкина Т.В., Михеев А.Е., Раводина Д.В., Гирн А.В. Исследование свойств мдо-покрытий, сформированных на алюминиевом сплаве surface of aluminum and its alloys / Беспалова Ж.И., Паненко И.Н. № 2011130828/02; заявл. 22.07.2011; опубл. 27.08.2012.
52. Беспалова Ж.И., Паненко И.Н. Formation of micro-arc coatings on the surface of d16 aluminum alloy // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2013. T. 86. № 5. P. 635-639.
53. Wang Zhijang. Nie Xueyuan. Hu Henry. Hussein Riyad O. In situ fabrication of blue ceramic coatings on wrought Al alloy 2024 by plasma electrolytic oxidation // *J. Vac. Sci. and Technol. A*. 2012. V. 30, № 2. p. 021302/1-021302/7.
54. Пат. 2466218 RU. МПК C25D 15/00 (2006.01). A method of microarc production of composite coating on aluminum and its alloys / Беспалова Ж.И., Паненко И.Н., Большенко А.В., Клущин В.А. № 2011130830/02; заявл. 22.07.2011; опубл. 10.11.2012.
55. Пат. 2602903 RU. МПК C25D 11/06 (2006.01), C25D 11/18 (2006.01), C09D 127/18 (2006.01), B05D 7/00 (2006.01). A method of obtaining wear-resistant coatings on products made of aluminum and its alloys / Nechayev G.G., Kuchmin I.B., Koshuro V.A., Martyushov G.G., Pichkhidze S.Ya. № 2015128434/05; заявл. 13.07.2015; опубл. 20.11.2016.
56. Rakoch A.G., Dub A.B., Bardin IV., Zharinov P.M., Shchedrina II., Kovalev B.II. Influence of cathodic component of current on growth kinetics of microarc coatings on aluminum alloys surface // *Korroziya: materialy. zashchita*. 2008, № 11. S. 30-34.
57. Rakoch A.G., Dub A.B., Bardin IV., Kovalev V.I., Seferyan A.G., Shchedrina I.I. To the question about the influence of combined modes on limiting the thickness of mikroarc coatings // *Korroziya: materialy. zashchita*. 2009. № 11. P. 32-36.
58. Gordiyenko P.S., Panin E.S., Dostovalov A.V., Usoltsev V.K. Voltammetric characteristics of the metal-oxide-electrolyte system at electrode polarization with pulse voltage // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2009. T. 45, № 4. P. 487-493.
59. Jaspard-Mecuson F., Czerwiec T., Henrion G. et al. Tailored aluminium oxide layers by bipolar current adjustment in the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) process // *Surface and Coatings Technology*. 2007. V. 201. P. 8677-8682.
60. Zhao Hui. Zhu Qizhu. Jin Guang. Du Chunyan. Yang Jinhua. Influence of current density on microstructure and microhardness of coatings obtained on aluminium by microarc oxidation // *Shenzhendaxuexuebao. Ligongban=J. Shenzhen Univ. Sci. and Eng*. 2014. V. 31, № 1. P. 83-87.
61. Trushkina T.V., Mikheyev A.E., Ravodina D.V., Girn A.V. Investigation of properties of MDO-coatings formed on aluminum alloy system of Al-

- системы Al-Mg-Sc // Вестн. Сиб. гос. аэрокосм. ун-та. 2016. Т. 17, № 3. С. 804-809.
62. Трушкина Т.В., Михеев А.Е., Сиденко Н.А., Раводина Д.В., Гирн А.В. Влияние технологических режимов микродугового оксидирования на пористость и коррозионную стойкость сплава системы Al-Mg-Sc // Вестн. Сиб. гос. аэрокосм. ун-та. 2016. Т. 17, № 4. С. 1072-1076.
63. Егоркин В.С., Пузь А.В., Хрисанфова О.А., Синебрюхов С.Л., Минаев А.Н., Гнеденков С.В. Формирование защитных покрытий на алюминии и стали методом плазменного электролитического оксидирования // Вестн. Инж. шк. ДВФУ. 2011. № 1. С. 58-75.
64. Желтухин А.В., Эпельфельд А.В. Исследование абразивного износа МДО-покрытий на алюминиевых сплавах систем Al-Cu-Mg и Al-Zn-Mg //10 Юбилейная Всероссийская с международным участием научно-техническая конференция "Быстрозакаленные материалы и покрытия", Москва, 29-30 нояб., 2011: Сборник трудов посвящается 80-летию МАТИ. – М: МАТИ, 2011. – С. 239-243.
65. Савушкина С.В., Агуреев Л.Е., Ашмарин А.А., Иванов Б.С., Эпельфельд А.В., Виноградов А.В. Исследование керамикоподобных покрытий, формируемых на алюминиевых композициях методом микродугового оксидирования // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед.. 2017. № 12. С. 34-39.
66. Слонова А.И., Терлеева О.П. Морфология, структура и фазовый состав микроплазменных покрытий, сформированных на сплаве Al-Cu-Mg // Защита металлов. 2008. Т. 44, № 1. С. 72-83.
67. Михеев А.Е., Трушкина Т.В., Гирн А.В., Раводина Д.В. Разработка функциональной схемы влияния основных факторов процесса микродугового оксидирования на свойства покрытий // Вестн. Сиб. гос. аэрокосм. ун-та. 2015. Т. 16, № 2. С. 464-469.
68. Жаринов П.М., Ковалев В.Л. Экзотермическое окисление дна каналов пор при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов // Коррозия, материалы, защита, 2007. №12. С. 28-33.
69. Чуфистов О.Е., Чуфистов Е.А., Артемьев В.П. Технология, строение и свойства покрытий, формируемых методами анодного оксидирования на алюминии и его сплавах // Цв. мет. 2009. № 10. С. 57-61.
70. Ao Liao-hui. Overall chemical oxidation and local electroplating processing of welded zone of millimeter wave cavity of aluminum alloy // Cailiao baohu. 2015. V. 48, № 5. P. 60-61.
71. Гравин А.А. Изменение шероховатости алюминиевых поверхностей с помощью нанесения наномодифицированных гальванических покрытий Mg-Sc // Vestn. Sib. gos. aerokosm. un-ta. 2016. V. 17, № 3. P. 804-809.
62. Trushkina T.V., Mikheyev A.E., Sidenko N.A., Ravodina D.V., Girn A.V. The influence of technological modes of mikroarc oxidation on porosity and corrosion resistance of alloy system of Al-Mg-Sc // Vestn. Sib. gos. aerokosm. un-ta. 2016. V. 17, № 4. P. 1072-1076.
63. Egorkin V.S., Puz A.V., Khrisanfova O.A., Sinebryukhov S.L., Minayev A.N., Gnedenkov S.V. The formation of protective coatings on aluminum and steel production by plasma electrolytic oxidation // Vestn. Inzh. shk. DVFU. 2011, № 1. S. 58-75.
64. Zheltukhin A.V., Epelfeld A.V. Study on abrasive wear MAO-coatings on aluminum alloys systems Al-Cu-Mg and Al-Zn-Mg //10 Yubileynaya Vserossiyskaya s mezhdunarodnym uchastiyem nauchno-tekhnicheskaya konferentsiya "Bystrozakalennyye materialy i pokrytiya". Moskva. 29-30 noyab., 2011: Sbornik trudov posvyashchayetsya 80-letiyu MATI. – M: MATI. 2011. – P. 239-243.
65. Savushkina S.V., Agureyev L.E., Ashmarin A.A., Ivanov B.S., Epelfeld A.V., Vinogradov A.V. Study of ceramical-like coatings formed on aluminum composite method of mikroarc oxidation // Poverkhnost. Rentgen., sinkhrotron. i neytron. issled., 2017. № 12. P. 34-39.
66. Slonova A.I., Terleyeva O.P. Morphology, structure and phase composition of mikroplasma coating formed on Al alloy-Cu-Mg // Zashchita metallov. 2008. V. 44, № 1. P. 72-83.
67. Mikheyev A.E., Trushkina T.V. Girn A.V., Ravodina D.V. Development of functional scheme of influence of main factors of the process mikroarc oxidation on the properties of coatings // Vestn. Sib. gos. aerokosm. un-ta. 2015. V. 16, № 2. P. 464-469.
68. Zharinov P.M., Kovalev V.L. Heat oxidation of the bottom pore channels with mikroarc oxidation of aluminium alloys // Korroziya, materialy, zashchita. 2007. №12. S. 28 – 33.
69. Chufistov O.E., Chufistov E.A., Artemyev V.P. Technology, structure and properties of coatings formed by Anodic oxidation methods on aluminium and its alloys // Tsv. met. 2009. № 10. P. 57-61.
70. Ao Liao-hui. Overall chemical oxidation and local electroplating processing of welded zone of millimeter wave cavity of aluminum alloy // Cailiao baohu. 2015. V. 48, № 5. P. 60-61.
71. Gravin A.A. . Change of roughness of aluminum surfaces through applying Nanomodified galvanic coatings // Tendentsii i innovatsii sovremennoy nauki: Materialy

- рытий // Тенденции и инновации современной науки: Материалы 6 Международной научно-практической конференции, Краснодар, 19 февр., 2013: Тезисы докладов. – Краснодар: Априори, 2013. – С. 60.
72. Гравин А.А. Технология нанесения наномодифицированных гальванических оксидированных покрытий на алюминиевые теплоотдающие элементы энергетического оборудования для повышения их энергоэффективности // Наука и образование для устойчивого развития экономики, природы и общества: Международная научно-практическая конференция, Тамбов, 6–8 июня, 2013: Сборник докладов. Т. 4. – Тамбов: ТГТУ, 2013. – С. 64–66.
73. Гравин А.А., Симагин Д.Н., Литовка Ю.В., Дьяков И.А. Технология получения оксидных покрытий из электролитов с добавками нанокремниевых материалов // Автомобильная промышленность. Москва: Машиностроение. 2015. № 5. С. 28–30.
74. Скрябин М.Л., Снежкова И.Н. Этапы формирования пористых структур при микродуговом оксидировании поршневых алюминиевых сплавов // Ползуновский вестник. 2017, № 4. С. 192–196.
75. Barati N., Yerokhin A., Golestanifard F., Rastegari S., Meletis E.I. Alumina- zirconia coatings produced by Plasma Electrolytic Oxidation on Al alloy for corrosion resistance improvement // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 724, P. 435–442.
76. Яковлева Н.М., Степанова К.В., Кокатев А.Н., Шульга А.М., Чупахина Е.А., Васильев С.Г. Электрохимическое анодирование спеченных порошков металлов и сплавов // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. № 1, ч. 1. С. 479–484.
77. Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. Анодирование алюминид титана // Труды Кольского научного центра РАН. 2018. № 1, ч. 1. С. 451–455.
78. Гудков В.А., Веденеев А.С., Духновский М.П., Козлов А.М., Рыльков В.В., Федоров Ю.Ю., Бугаев А.С. Ансамбль Co наноцилиндров в порах анодного оксида алюминия на поверхности GaAs структур // Труды 8 Международной научно-практической конференции "Нанотехнологии – производству – 2012", Фрязино, 4–6 апр., 2012. – М.: Концерн "Наноиндустрия", 2012. – С. 44–46.
79. Xu Shao Hui, Fei Guang Tao, Zhang Yao, Li Xin Feng, Jin Zheng, Zhang Li De. Size-dependent melting behavior of indium nanowires // Physics Letters. Ser. A, 2011. V. 375, № 16. P. 1746–1750.
80. Zaraska Leszek, Kurowska Elzbieta, Sulka Grzegorz D., Jaskula Marian. Template-assisted fabrication of tin and antimony based nanowire
- 6 Mezhhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Krasnodar. 19 fevrv., 2013: Tezisy докладov. – Krasnodar: Apriori. 2013. – P. 60.
72. Gravin A.A. Nanomodified aluminium power equipment items to enhance their energy efficiency. // Nauka i obrazovaniye dlya ustoychivogo razvitiya ekonomiki. prirody i obshchestva: Mezhhdunarodnaya nauchno-prakticheskaya konferentsiya. Tambov. 6–8 iyunya. 2013: Sbornik докладov. V. 4. – Tambov: TGTU. 2013. – P. 64–66.
73. Gravin A.A., Simagin D.N., Litovka Yu.V., Diakov I.A. Technology of obtaining of oxide coatings from electrolytes containing nanocarbon materials //Avtomobilnaya promyshlennost. Moskva: Mashinostroyeniye. 2015, № 5. S. 28–30.
74. Skryabin M.L., Smekhova I.N. Stages of formation of porous structures with mikroarc oxidation of aluminium alloys // Polzunovskiy vestnik. 2017. № 4. P. 192–196.
75. Barati N., Yerokhin A., Golestanifard F., Rastegari S., Meletis E.I. Alumina- zirconia coatings produced by Plasma Electrolytic Oxidation on Al alloy for corrosion resistance improvement // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 724. P. 435–442.
76. Yakovleva N.M., Stepanova K.V., Kokatев A.N., Shulga A.M., Chupakhina E.A., Vasilyev S.G. Electrochemical Anodic oxidation of sintered metal powders and alloys // Trudy Kolskogo nauchnogo tsentra RAN. 2018, № 1. ch. 1. P. 479–484.
77. Stepanova K.V., Yakovleva N.M., Kokatев A.N., Pettersson Kh. Anodizing titanium aluminid // Trudy Kolskogo nauchnogo tsentra RAN. 2018, № 1. ch. 1. P. 451–455.
78. Gudkov V.A., Vedeneyev A.S., Dukhnovskiy M.P., Kozlov A.M., Rylkov V.V., Fedorov Yu.Yu., Bugayev A.S. With the ensemble nanocylinder in the pores of the Anodic aluminum oxide on the surface of GaAs structures // Trudy 8 Mezhhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii "Nanotekhnologii – proizvodstvu – 2012". Fryazino. 4–6 apr., 2012. – M.: Kontsern "Nanoindustriya". 2012. – P. 44–46.
79. Xu Shao Hui, Fei Guang Tao, Zhang Yao, Li Xin Feng, Jin Zheng, Zhang Li De. In. Size-dependent melting behavior of indium nanowires // Physics Letters. Ser. A. 2011. V. 375, № 16. P. 1746–1750.
80. Zaraska Leszek, Kurowska Elbieta, Sulka Grzegorz D., Jaskua Marian. Template-assisted fabrication of tin and antimony based nanowire arrays //Applied Surface Science. 2012. V. 258, № 24. P. 9718–9722.
81. Zeng Gaofeng, Shi Lei, Liu Yunyang, Zhang Yanfeng, Sun Yuhan. A simple approach to

arrays // Applied Surface Science. 2012. V. 258, № 24. P. 9718-9722.

81. Zeng Gaofeng, Shi Lei, Liu Yunyang, Zhang Yanfeng, Sun Yuhan. A simple approach to uniform PdAg alloy membranes: Comparative study of conventional and silver concentration-controlled co-plating // International Journal of Hydrogen Energy. 2014. V. 39, № 9. P. 4427-4436.

82. Ersching K., Isoppo E.A., Tumelero M.A., Viegas A.D.C., Pasa A.A. Uniformity and homogeneity of FeXNi100-x nanowires electrodeposited in nanoporous alumina. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2017. V. 104, P. 124-132.

83. Ruan Dajiang, Gao Fan, Gu Zhiyong. Current controlled growth mechanism of surface roughed Pt nanowires and their electrochemical property. // Journal of the Electrochemical Society. 2014. V. 161, № 12. P. D666-D671.

84. Врублевский И.А., Дик С.К., Терех А.С., Смирнов А.В., Чернякова К.В. Структура пленок пористого оксида алюминия, формируемых в электролитах на основе органических кислот // Проблемы физики, математики и техники. 2012. № 3. С. 101-105.

85. Bograchev Daniil A., Volgin Vladimir M., Davydov Alexey D. Mass transfer during metal electrodeposition into the pores of anodic aluminum oxide from a binary electrolyte under the potentiostatic and galvanostatic conditions // Electrochimica acta. 2016. V. 207, P. 247-256.

uniform PdAg alloy membranes: Comparative study of conventional and silver concentration-controlled co-plating // International Journal of Hydrogen Energy. 2014. V. 39, № 9. P. 4427-4436.

82. Ersching K., Isoppo E.A., Tumelero M.A., Viegas A.D.C., Pasa A.A. Uniformity and homogeneity of FeXNi100-x, nanowires electrodeposited in nanoporous alumina. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2017. V. 104. P. 124-132.

83. Ruan Dajiang. Gao Fan. Gu Zhiyong. Current controlled growth mechanism of surface roughed Pt nanowires and their electrochemical property. // Journal of the Electrochemical Society. 2014. V. 161, № 12. P. D666-D671.

84. Vrublevskiy I.A., Dik S.K., Terekh A.S., Smirnov A.V., Chernyakova K.V. Structure of porous alumina films formed in electrolytes based on organic acids // Problemy fiziki, matematiki i tekhniki. 2012. № 3. P. 101-105.

85. Bograchev Daniil A., Volgin Vladimir M., Davydov Alexey D. Mass transfer during metal electrodeposition into the pores of anodic aluminum oxide from a binary electrolyte under the potentiostatic and galvanostatic conditions // Electrochimica acta. 2016. V. 207. P. 247-256.

Сведения об авторах

Скопинцев Владимир Дмитриевич - с.н.с., д.т.н., профессор, кафедра общей и биоорганической химии, МГМСУ им. А.И. Евдокимова.

Марголин Лев Нисонович - с.н.с., к.х.н, с.н.с. Всероссийский институт научно-технической информации (ВИНИТИ РАН).

Фарафонов Владимир Викторович - с.н.с., к.х.н, с.н.с. ВИНИТИ РАН

Information about authors

Skopintsev Vladimir Dmitrievich - SRS, Dr. Tech., Prof. Department of general and bioorganic chemistry, MSMSU them. A.I. Evdokimova.

Margolin Lev Nisonovich - SRS the all-Russian Institute of scientific and technical information (VINITI).

Farafonov Vladimir Viktorovich - SRS, k.h., VINITI PhD.

Для цитирования

В.Д. Скопинцев, Л.Н. Марголин, В.В. Фарафонов. Развитие технологии анодного оксидирования алюминия и его сплавов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 2. С. 9-22.

For citation

V. D. Skopincev, L.N. Margolin, V.V. Farafonov. Development of anodic oxidation technology of aluminum and its alloys // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 2. P. 9-22.

УДК 621.9.047

Электрохимическое полирование конструкционных легированных сталей

Б.А. Шибяев, А.В. Балмасов

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, пр. Шереметевский, 7. Тел.: +7(4932)327394, e-mail: shibaev_boris@mail.ru, balmasov@isuct.ru

Ключевые слова: электрохимическое полирование, легированные стали, анодное растворение, электролит, шероховатость поверхности

Проведены исследования процесса электрохимического полирования конструкционных легированных сталей марок Ст25Х3М3НБЦА и Ст30ХН2МФА в растворах на основе фосфорной и серной кислот с различными добавками на установке с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) при различных скоростях вращения. Имитация гидродинамических условий обработки в проточном электролите с помощью ВДЭ облегчает процесс сглаживания микрорельефа поверхности. Проведение процесса при комнатной температуре не позволяет получить высокого качества обработанной поверхности, так как стали Ст25Х3М3НБЦА и Ст30ХН2МФА склонны к пассивации. Повышение температуры до 65-70°C способствует облегчению растворения пассивных пленок, в результате чего обеспечивается получение минимальной величины шероховатости $R_a = 0,16$ мкм при обработке в электролите, содержащем хромовый ангидрид, и 0,08 мкм в растворе с триэтаноломином.

Показано, что использование электролита на основе фосфорной и серной кислот с добавкой триэтанолamina является целесообразным, поскольку при лучшем качестве обработанной поверхности по сравнению с фосфорносернохромовокислым раствором он является более экологически безопасным.

Electrochemical Polishing of Structural Alloyed Steels

B.A. Shibaev, A.V. Balmasov

Ivanovo State University of Chemical Technology, 153000 Ivanovo, Sheremetevsky Ave., 7.
Tel.: +7 (4932) 327394, e-mail: shibaev_boris@mail.ru, balmasov@isuct.ru

Keywords: electrochemical polishing, alloyed steels, anodic dissolution, electrolyte, surface roughness

The process of electrochemical polishing of structural alloyed steels of the grades St25H3M3NB TSA and St30KhNMFA in solutions based on phosphoric and sulfuric acids with various additives on a rotating disk electrode (VDE) was carried out at different speeds of rotation. Imitation of the hydrodynamic processing conditions in the flow electrolyte with the aid of VDE facilitates the process of smoothing of surface microrelief. Carrying out the process at room temperature does not allow to obtain a high quality of the treated surface, since the steel St25X3M3NB TSA and St30HN2MFA tends to be passivated. Increasing the temperature to 65-70 °C facilitates the dissolution of passive films, and roughness value of $R_a = 0.16$ μm is obtained when the process is performed in the electrolyte containing chromic anhydride and 0.08 μm in a solution with triethanolamine.

It has been shown that the use of electrolyte based on phosphoric and sulfuric acids with the addition of triethanolamine is preferable, since it is more environmentally friendly and gives better quality of the treated surface than the phosphoric sulfuric acid solution.

Введение

Повышение качества поверхности металлов имеет большое практическое значение. Состояние поверхности напрямую влияет на технические и эксплуатационные свойства деталей и изделий в целом. Конструкционные легированные стали, широко применяемые в различных отраслях промышленности, обладают высокими эксплуатационными и механическими характеристиками. С одной стороны, это обеспечивает повышение ресурса работы деталей, а с другой – приводит к затруднению их обработки традиционными механическими методами (механическое шлифование и полирование). В связи с этим возникает необходимость использования способов обработки, показатели которых не зависят от механических свойств материала заготовки. Одним из таких способов является электрохимическое полирование, основанное на процессах анодного растворения металла [1]. Для электрохимического полирования деталей из легированных сталей наибольшее распространение получили электролиты на основе фосфорной и серной кислот с разнообразными добавками [2–4].

Одной из важных задач, решаемых с помощью метода электрохимического полирования, является обработка внутренней поверхности труб и длинномерных каналов. В этом случае из-за ограниченного объема раствора в межэлектродном пространстве процесс электрополирования рекомендуется осуществлять в проточном электролите. Однако влияние гидродинамических условий на электрохимическое поведение сталей в смесях концентрированных кислот изучено недостаточно. Целью настоящих исследований являлось изучение влияния условий электролиза на показатели электрохимического полирования конструкционных легированных сталей и определение режимов, обеспечивающих получение высокого качества обработанной поверхности [5].

Методическая часть

Исследования анодного поведения сталей проводили на установке с вращающимся дисковым электродом (ВДЭ) с использованием потенциостата Elins P-30J. Применение ВДЭ позволяет проводить процесс анодного растворения в контролируемых гидродинамических условиях, приближенных к условиям анодной обработки в проточном электролите. Потенциал анода изменяли в диапазоне от -0,3 до 4 В. В качестве рабочих электродов использовали стержни из сталей Ст25Х3МЗНБЦА и Ст30ХН2МФА диаметром 3 и 8 мм, запрессованные во фторопластовую оболочку. Перед погружением в ячейку образцы зачи-

щали наждачной бумагой различной зернистости и обезжиривали этиловым спиртом. Рабочей поверхностью являлся торец стального стержня. Для характеристики анодного поведения исследуемых материалов проводили снятие анодных поляризационных кривых в потенциодинамическом режиме. Скорость развертки потенциала составляла 20 мВ/с. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Учитывая большие величины анодных плотностей тока, с целью уменьшения омической ошибки при измерении потенциала анода под током использовали капилляр Луггина, который подводили к исследуемому электроду на расстояние, равное его внешнему диаметру (0,2 мм).

Для сравнения использовали электролиты двух составов: широко применяемый на практике электролит на основе фосфорной, серной и хромовой кислот, содержащий (% масс.): H_3PO_4 – 65%, H_2SO_4 – 15%, CrO_3 – 5%, H_2O – 15% [6] и сернофосфорнокислый электролит с добавкой триэтанолamina (ТЭА) состава (% масс.): H_3PO_4 – 65%, H_2SO_4 – 15%, H_2O – 10%, ТЭА – 10%.

Для характеристики качества обработанной поверхности измеряли ее шероховатость профилемером «Калибр», модель 170622. В качестве характеристик шероховатости использовали величины Ra (среднего арифметического отклонения профиля) и относительного сглаживания неровностей профиля ΔRa , (%), которое определяли как отношение разности значений исходной шероховатости поверхности (Ra_H) и шероховатости после электрохимической обработки (Ra_K) к исходному значению:

$$\Delta Ra = \frac{Ra_H - Ra_K}{Ra_H} \cdot 100$$

Исходная шероховатость поверхности находилась в пределах 0,20 – 0,40 мкм.

Для оценки состояния поверхности после электрохимического полирования проводили количественные исследования состава поверхностного слоя с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 SBH с приставкой для элементного анализа.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Первым этапом исследований было получение анодных поляризационных кривых на электродах из легированных сталей. На рисунке 1 в качестве примера приведены анодные поляризационные кривые, полученные на электроде из стали Ст25Х3МЗНБЦА.

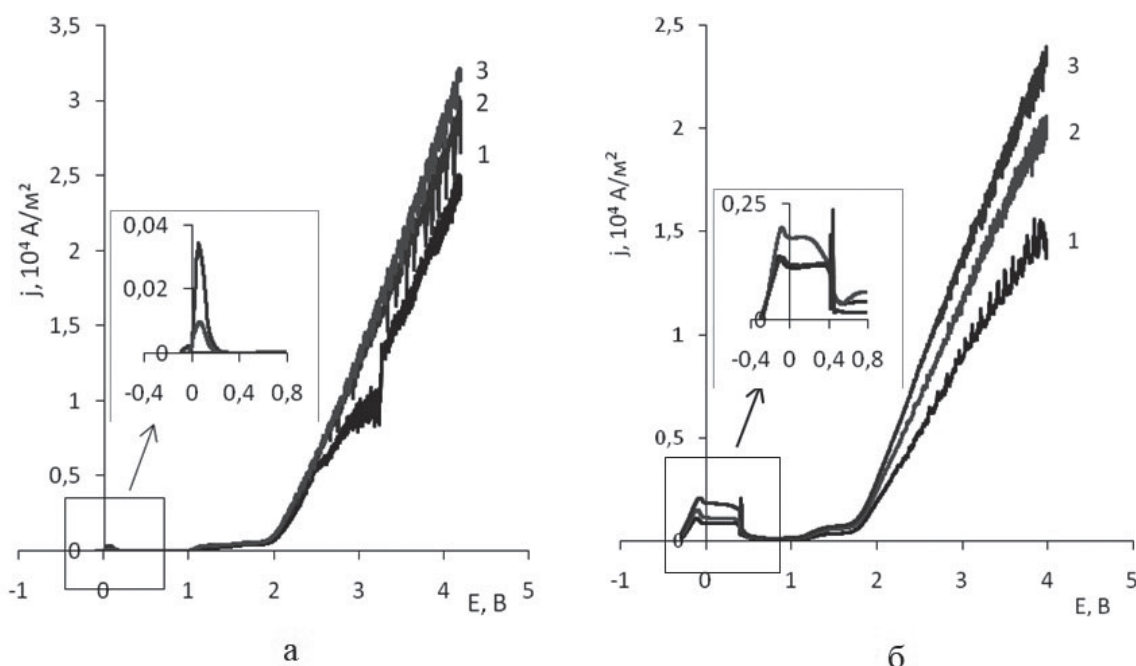


Рис. 1. Анодные потенциодинамические (20мВ/с) поляризационные кривые, полученные на ВДЭ из стали Ст25Х3М3НБЦА в фосфорносернохромовокислом (а) и фосфорносернокислом с добавкой ТЭА (б) электролитах при различных скоростях вращения, об/мин: 1-900, 2-1600, 3-2500 Температура 70°С

Fig.1. Anodic potentiodynamic (20mV/s) polarization curves obtained on RDE from Ст25Х3М3НБЦА steel in phosphorosulfuric acid (a) and phosphoric acid with the addition of triethanolamine. (б) electrolytes at various speeds of rotation, rpm: 1-900, 2-1600, 3-2500 Temperature 70°С

В электролите с хромовым ангидридом при незначительном отклонении от бестокового потенциала имеет место слабовыраженная область активного растворения металла, после которой наблюдается область пассивации стали. Транспассивное растворение металла начинается при потенциалах положительнее 1,5 В. В области высоких потенциалов увеличение скорости вращения дискового электрода способствует повышению скорости растворения металла, что свидетельствует об определенном торможении стадии массопереноса анодного процесса. При этом на поляризационных кривых отсутствуют площадки предельного тока. Это связано с тем, что транспассивное растворение стали начинается при потенциале более положительном, чем потенциал выделения кислорода, поэтому оба процесса идут параллельно; а скорость реакции выделения кислорода не зависит от гидродинамических условий проведения процесса [6].

На поляризационных кривых, полученных в фосфорносернокислом электролите с добавкой ТЭА, ток в области активного растворения заметно выше, чем в присутствии хромовой кислоты. Причиной этого является высокая окислительная способность соединений шестивалентного хрома, облегчающая процесс пассивации поверхности. Триэтаноламин, напротив, оказывает активиру-

ющее действие, т.к. склонен к образованию комплексных соединений с ионами с металлов, входящих в состав сплавов.

Переходу в область пассивации при повышенной температуре предшествует участок, на котором наблюдается осцилляция токов. Тенденции, имеющие место в области высоких анодных потенциалов, аналогичны тем, которые наблюдаются в фосфорносернохромовокислом электролите – это увеличение анодных токов с ростом температуры раствора и скорости вращения дискового электрода. Однако максимальные значения токов, полученные в растворах, содержащих ТЭА, в аналогичном интервале потенциалов примерно в 2 раза ниже, чем в растворах с хромовым ангидридом. При обработке внутренней поверхности цилиндрических каналов это имеет важное значение, т.к. способствует снижению токовой нагрузки на внутренний катод, сечение которого ограничено [7-13].

Высокая склонность исследуемых сталей к анодной пассивации во время обработки в растворах кислот вследствие присутствия в их составе легирующих добавок хрома, никеля, молибдена, ванадия не обеспечивает получения эффекта полирования при комнатной температуре. Значительный рост тока наблюдается при потенциалах выше 2 В, что намного положительнее равновес-

Таблица 1. Значения выхода по току анодного растворения стали Ст25Х3М3НБЦА в фосфорносерноокислом электролите с добавкой триэтаноламина при различных скоростях вращения дискового электрода и температурах. Анодная плотность тока $1 \cdot 10^4 \text{ А/м}^2$

Table.1. Values of current efficiency of anodic dissolution of steel Ст25Х3М3НБЦА phosphoric-sulfuric electrolyte with the addition of triethanolamine at various speeds of rotation of the disk electrode and temperatures. Anode current density $1 \cdot 10^4 \text{ А/м}^2$

Скорость вращения, об/мин	Выход по току, % при разных температурах	
	25°C	70°C
900	6,1	25,2
1600	7,2	27,3
2500	8,0	29,3

Таблица 2. Значения выхода по току анодного растворения стали Ст30ХН2МФА в фосфорносерноокислом электролите с добавкой триэтаноламина при различных скоростях вращения дискового электрода и температурах. Анодная плотность тока $1 \cdot 10^4 \text{ А/м}^2$

Table.2. Values of current efficiency of anodic dissolution of steel Ст30ХН2МФА phosphoric-sulfuric electrolyte with the addition of triethanolamine at various speeds of rotation of the disk electrode and temperatures. Anode current density $1 \cdot 10^4 \text{ А/м}^2$

Скорость вращения, об/мин	Выход по току, % при разных температурах	
	25°C	70°C
900	7,1	23,3
1600	7,7	25,4
2500	6,7	26,5

ного потенциала выделения кислорода, поэтому выход по току анодного растворения металла при комнатной температуре не превышает 8%.

Повышение температуры до 65–70°C способствует значительному улучшению внешнего вида образцов из исследованных сталей. Это обусловлено тем, что процесс химического растворения оксидов металлов, входящих в состав сталей, облегчается при увеличении температуры раствора. Частичное растворение оксидного слоя способствует повышению выхода по току реакции анодного растворения металла. При этом обеспечение баланса между процессами электрохимического образования поверхностных оксидов и их химического растворения способствует сглаживанию микропрофиля поверхности.

Увеличение скорости вращения также облегчает растворение пассивирующего слоя, приводя к росту анодного тока. Величины токов на образцах из Ст25Х3М3НБЦА и Ст30ХН2МФА близки, однако при визуальном контроле качество образцов из стали Ст25Х3М3НБЦА было несколько выше. Несколько худший результат для стали Ст30ХН2МФА объясняется, по-видимому, наличием в ней марганца, а также более высокой концентрацией углерода и кремния.

Значения анодного выхода по току, определенные в гальваностатических условиях, при использовании растворов с добавкой ТЭА несколько ниже, чем в фосфорносернохромовокислом электролите, но имеют тенденцию к увеличению с ростом скорости вращения электрода и температуры раствора (табл. 1,2. Table.1,2).

При визуальном осмотре внешний вид поверхности образцов после электрополирования в растворах с органической добавкой ТЭА лучше, чем при использовании раствора, содержащего хромовый ангидрид. В фосфорносернохромовокислом электролите для получения блестящей поверхности необходимо применение более высокой плотности тока – порядка $3 \cdot 10^4 \text{ А/м}^2$. Кроме того, этот раствор вреден и экологически опасен.

Для оценки состояния поверхности образцов после электрохимического полирования в растворе с триэтаноламином образцы исследовали с помощью электронного микроскопа VEGA 3 SBH. На представленных изображениях (рис. 2. Fig. 2) видно, что повышение температуры до 65–70°C обеспечивает для сталей Ст25Х3М3НБЦА и Ст30ХН2МФА эффект сглаживания микронеровностей (рис. 2 б, г. Fig. 2 б, г) – поверхность достаточно однородная с незначительно выраженным выпуклым рисунком, возникающим, вероятно,

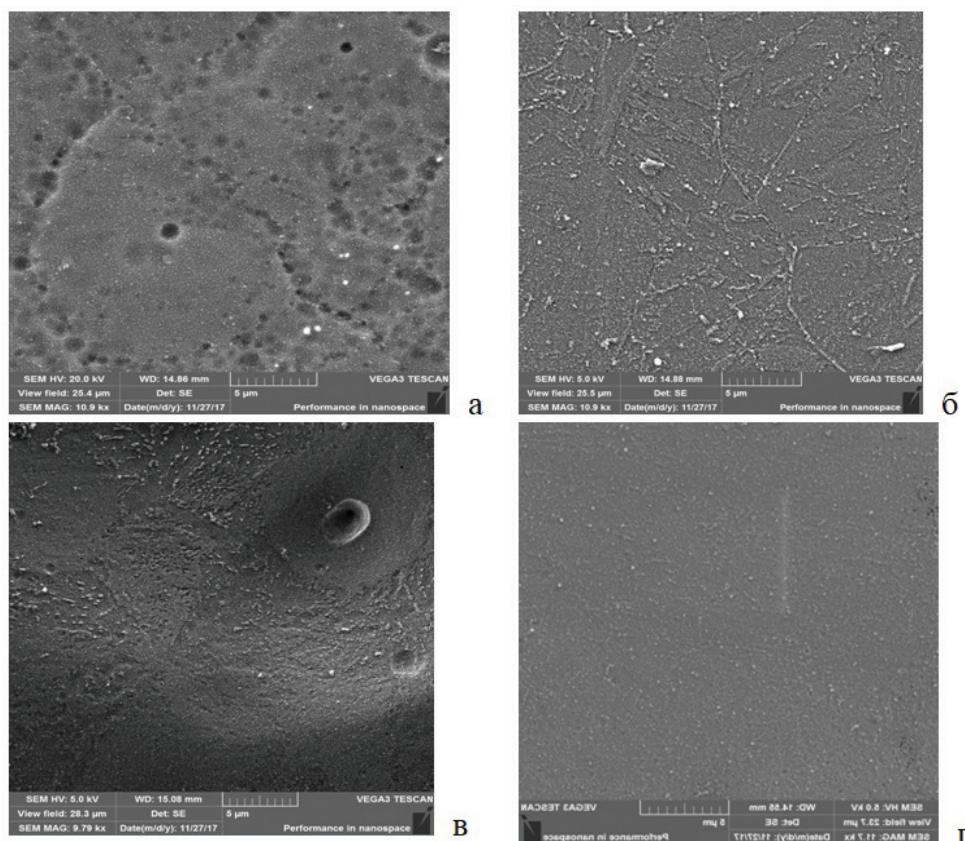


Рис. 2. Изображения поверхности образцов из сталей Ст25Х3М3НБЦА (а, б) и Ст30ХН2МФА (в, г), полученные на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 SBH после электрополирования в растворе с добавкой триэтаноламина при температурах 40°C (а, в) и 65°C (б, г). Анодная плотность тока $1 \cdot 10^4 \text{ A/m}^2$

Fig. 2. Images of the surface of specimens from Ст25Х3М3НБЦА steels (а, б) and Ст30ХН2МФА (в, г) obtained with a VEGA 3 SBH scanning electron microscope after electropolishing in solution with the addition of triethanolamine at temperatures of 40 °C (а, в) and 65 °C (б, г). Anode current density $1 \cdot 10^4 \text{ A/m}^2$

в результате неравномерного растворения стали или отдельных компонентов на границах зерен для стали Ст25Х3М3НБЦА (рис. 2 б. Fig. 2 б). При температуре 40°C (рис. 2 а, в. Fig. 2 а, в) наблюдается травление поверхности в виде точек на стали Ст25Х3М3НБЦА (рис. 2 а) и отдельных встречающихся кратеров для Ст30ХН2МФА (рис. 2 в. Fig. 2 в).

Результаты количественного анализа поверхности образцов после электрохимического полирования, полученные методом энергодисперсионного элементного анализа (табл. 3. table 3), свидетельствуют о том, что содержание легирующих компонентов в поверхностном слое соответствует справочным данным по составу сталей. Это является подтверждением равномерного характера растворения компонентов сплавов, необходимого для достижения высокого качества обработанной поверхности.

Для оценки шероховатости поверхности образцы из исследованных сталей подвергали анодной обработке в гальваностатическом режи-

ме при плотности тока $=1 \cdot 10^4 \text{ A/m}^2$, при этом контролировали величину среднего арифметического отклонения профиля Ra до и после электрополирования. Полученные результаты приведены в таблицах 4–5. Table 4–5

Из представленных данных следует, в случае применения растворов без подогрева эффект полирования не достигается в обоих исследованных электролитах, что хорошо согласуется с литературными данными [6,7]. Интенсификация гидродинамического режима способствует незначительному снижению шероховатости, однако относительное сглаживание микрорельефа остается минимальным при вращении дискового электрода со скоростью меньше 900 об/мин. Повышение скорости вращения до 1600 об/мин способствует улучшению внешнего вида образцов, но большее влияние на качество обработанной поверхности оказывает температура электролита [15,16] Минимальная величина шероховатости при использовании хромсодержащего электролита составляет $Ra=0,16 \text{ мкм}$, а в случае раство-

Таблица 3. Результаты элементного анализа поверхности образцов из сталей Ст25Х3М3НБЦА и Ст30ХН2МФА после электрохимического полирования в растворе с добавкой ТЭА при различных температурах

Table 3. The results of elemental analysis of the surface of samples from the steel Ст25Х3М3НБЦА and Ст30ХН2МФА after electrochemical polishing in a solution with the addition of triethanolamine at different temperatures

Компонент	Содержание, масс.%			
	Ст25Х3М3НБЦА		Ст30ХН2МФА	
	40°C	65°C	40°C	65°C
Fe	91,83	92,16	95,75	95,62
Cr	3,26	3,13	0,82	0,82
Si	0,27	0,25	0,41	0,38
Ni	0,58	0,51	2,23	2,11
Mo	4,06	3,95	0,13	0,39
Mn	–	–	0,51	0,47
V	–	–	0,15	0,21

Таблица 4. Значения среднего арифметического отклонения профиля и относительного сглаживания поверхности после анодного растворения стали Ст25Х3М3НБЦА (числитель) и Ст30ХН2МФА (знаменатель) в фосфорносернохромовокислом электролите при различных скоростях вращения дискового электрода и температурах. Анодная плотность тока $1 \cdot 10^4 \text{ А/м}^2$

Table 4. The values of the arithmetical mean deviation of the profile and the smoothing rate of the surface after anodic dissolution of steel Ст25Х3М3НБЦА (numerator) and Ст30ХН2МФА (denominator) in phosphoric-sulfuric-chromic electrolyte at various rotation speeds of the disk electrode and temperatures. Anode current density $1 \cdot 10^4 \text{ А/м}^2$

Материал электрода	Показатели полирования	Скорость вращения, об/мин					
		900		1600		2500	
		Температура, °C					
		25	70	25	70	25	70
Ст25Х3М3НБЦА Ст30ХН2МФА	Ra, мкм	<u>0,28</u> 0,32	<u>0,18</u> 0,20	<u>0,30</u> 0,28	<u>0,18</u> 0,16	<u>0,22</u> 0,29	<u>0,16</u> 0,18
	ΔRa , %	<u>11</u> 11	<u>44</u> 37	<u>13</u> 11	<u>56</u> 40	<u>14</u> 12	<u>64</u> 44

ра с триэтаноломином – $Ra=0,08$ мкм. При этом относительное сглаживание микропрофиля при использовании раствора с органической добавкой достигает 69 % для стали Ст30ХН2МФА и 78% для стали Ст25Х3М3НБЦА.

Заклучения и выводы

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что применение для электрохимического полирования конструкционных легированных сталей фосфорносернокислого электролита с добавкой ТЭА взамен фосфорносернохромовокислого представляется перспективным, т.к. позволяет в 2 раза уменьшить шероховатость обработанной поверхности и снизить

рабочую плотность тока. Наилучшее качество обработанной поверхности образцов из исследованных сталей достигаются в растворе с добавкой триэтаноломина при температуре 65-70°C и плотности тока $1,5-2 \cdot 10^4 \text{ А/м}^2$.

Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ»

Благодарность

Выражаем благодарность за помощь в исследованиях поверхности образцов доценту кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ, к.т.н., Ильину Александру Александровичу.

Таблица 5. Значения среднего арифметического отклонения профиля и относительного сглаживания поверхности после анодного растворения стали Ст25Х3М3НБЦА (числитель) и Ст30ХН2МФА (знаменатель) в электролите с добавкой ТЭА при различных скоростях вращения дискового электрода и температурах

Table 5. The values of the arithmetical mean deviation of the profile and the smoothing rate of the surface after anodic dissolution of steel Ст25Х3М3НБЦА (numerator) and Ст30ХН2МФА (denominator) in the electrolyte the addition of triethanolamine at various speeds of rotation of the disk electrode and temperatures

Материал электрода	Показатели полирования	Скорость вращения, об/мин					
		900		1600		2500	
		Температура, °С					
		25	70	25	70	25	70
Ст25Х3М3НБЦА Ст30ХН2МФА	Ра, мкм	<u>0,28</u> 0,28	<u>0,16</u> 0,12	<u>0,24</u> 0,24	<u>0,08</u> 0,10	<u>0,29</u> 0,26	<u>0,12</u> 0,12
	ΔRa, %	<u>13</u> 10	<u>68</u> 54	<u>11</u> 11	<u>74</u> 66	<u>13</u> 12	<u>78</u> 69

Литература

1. Рахимьянов Х.М., Красильников Б.А., Янпольский В.В., Марфелёв А.А., Конев А.Ю., Электрохимическое растворение стали 110Г13Л // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). 2012. № 3(56). С.40-41.
2. Гриликес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: Теория и практика. Влияние на свойство металлов. 2-е изд., перераб. и доп. - Л.: Машиностроение. 1987. 232 с.
3. Yang G., Wang B., Tawfiq K., Wei H., Zhou S., Chen G. Electropolishing of surfaces: theory and applications // Surface Engineering. 2017. V. 33, № 2. P. 149-166. DOI: 10.1080/02670844.2016.1198452.
4. Надараи Ц.Г., Бабкина Л.А., Шестаков И.Я. Электрохимическое полирование металлов в водных растворах нейтральных солей с вибрацией электрода. Красноярск: Сибирский государственный аэрокосмический университет им. акад. М.Ф. Решетнева. 2014. 120 с.
5. Иванова Н.П., Синькевич Ю.В., Шелег В.К., Янковский И.Н. Механизм анодного растворения коррозионностойких и конструкционных углеродистых сталей в условиях электроимпульсного полирования // Белорусский национальный технический университет. Наука и техника. Минск. 2013. №1. С. 24-30.
6. Шибаев Б.А., Белова В.С., Балмасов А.В. Влияние условий обработки на показатели процесса электрохимического полирования легированных сталей // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2018. Т.61, № 4-5. С. 64-71. DOI: 10.6060/tcct.20186104-05.5665.
7. Mendez J., Akolkar R., Andryushchenko T., Landau U.: A mechanistic model for copper

References

1. Rakhimyanov H.M., Krasil'nikov B.A., Yanpol'skiy V.V., Marfelov A.A., Konev A.YU., Electrochemical dissolution of steel 110Г13Л // Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovaniye, instrumenty). 2012. № 3(56). P.40-41.
2. Grilikhes S.Ya. Electrochemical and Chemical Polishing: Theory and Practice. Influence on the property of metals.-2-e izd., pererab. i dop. L.: Mashinostroyeniye. 1987. P. 232.
3. Yang G., Wang B., Tawfiq K., Wei H., Zhou S., Chen G. Electropolishing of surfaces: theory and applications // Surface Engineering. 2017. V. 33, № 2. P. 149-166. DOI: 10.1080/02670844.2016.1198452.
4. Nadaraya Ts.G., Babkina L.A., Shestakov I.Ya. Electrochemical polishing of metals in aqueous solutions of neutral salts with electrode vibration. Krasnoyarsk: Siberian State Aerospace University. Acad. M.F. Reshetnev. 2014. P. 120.
5. Ivanova N.P., Sinkevich Y.V., Sheleg V.K., Yankovsky I.N. Mechanism of anodic dissolution of corrosion-resistant and structural carbon steels under conditions of electropulse polishing // Belorusskiy natsional'nyy tekhnicheskiy universitet. Nauka i tekhnika. Minsk. 2013. № 1. P. 24-30
6. Shibaev B.A., Belova V.S., Balmasov A.V. Influence of machining conditions on the indicators of the process of electrochemical polishing of alloyed steels // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2018. V. 61, № 4-5. P. 64-71. DOI: 10.6060 / tcct.20186104-05.5665.
7. Mendez J., Akolkar R., Andryushchenko T., Landau U. A mechanistic model for copper

electropolishing in phosphoric acid // J. Electrochem. Soc., 2008, V.155. D27–D34.

8. Федорова Е.А. Анодная обработка поверхности хромистых сталей и титановых сплавов перед напылением нитрида титана // Гальванотехника и обработка поверхности. 2001. Т. 9, №1. С. 41-46.

9. Núñez P.J., García-Plaza E., Hernando M., Trujillo R. Characterization of Surface Finish of Electropolished Stainless Steel AISI 316L with Varying Electrolyte Concentrations // Procedia Engineering. 2013. V.63. P.771-778. doi.org/10.1016/j.proeng.2013.08.255

10. Ayache J., Beaunier L., Boumendil J., Ehret G., Laub D. Sample preparation handbook for transmission electron microscopy: techniques // New York, Springer Science & Business Media. 2010. V. 2.

11. Амирханова Н.А., Хамзина А.Р. Электрохимическое полирование жаропрочных никель-хромовых сплавов ХН45МВТЮБР и ХН50МВТЮБ // Металлообработка. 2006. № 5-6 (35-36). С. 29-33.

12. Амирханова Н.А., Галлиев В.Э., Хамзина А.Р. Повышение стойкости газовой коррозии при электрохимическом полировании сплавов ХН45МВТЮБР и ХН50МВТЮБ // Металлообработка. 2008. № 1 (43). С. 17-21.

13. Kang C.-K., Lee Y.-S., The surface modification of stainless steel and the correlation between the surface properties and protein adsorption // J. Mater. Sci.: Mater. M. 2007. V.18. P. 1389–1398.

14. Лобода А.А., Мозгов С.А., Саушкин Б.П. Электрохимическая доводка аэродинамических профилей лопаточных колес // Известия МГТУ «МАМИ». 2013. Т. 2, № 2(16). С. 251-257.

15. Донцов М.Г., Невский О.И., Балмасов А.В., Кузьмичева Е.В. Электрохимическое и химическое полирование титановых сплавов // Металлообработка. 2012. № 2 (68). С. 18-22.

16. Донцов М.Г., Балмасов А.В., Семенова Н.В. Химическое и электрохимическое полирование меди – сходства и различия. II. Влияние поверхностных слоев // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2008. Т. 51, № 12. С. 54-58.

electropolishing in phosphoric acid // J. Electrochem. Soc. 2008. V. 155. D27–D34.

8. Fedorova E.A. Anodic surface treatment of chromium steels and titanium alloys before sputtering titanium nitride // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2001. V. 9, № 1. P. 41-46.

9. Núñez P.J., García-Plaza E., Hernando M., Trujillo R. Characterization of Surface Finish of Electropolished Stainless Steel AISI 316L with Varying Electrolyte Concentrations // Procedia Engineering. 2013. V.63. P.771-778. doi.org/10.1016/j.proeng.2013.08.255

10. Ayache J., Beaunier L., Boumendil J., Ehret G., Laub D. Sample preparation handbook for transmission electron microscopy: techniques // New York, Springer Science & Business Media. 2010. V. 2.

11. Amirkhanova N.A., Khamzina A.R., Electrochemical polishing of heat-resistant nickel-chromium alloys ХН45МВТЮБР и ХН50МВТЮБ // Metalloobrabotka. 2006. № 5-6 (35-36). P. 29-33.

12. Amirkhanova N.A., Galliev V.E., Khamzina A.R. Increase the resistance of gas corrosion during electrochemical polishing of alloys ХН45МВТЮБР и ХН50МВТЮБ // Metalloobrabotka. 2008. № 1(43). P.17-21.

13. Kang C.-K., Lee Y.-S., The surface modification of stainless steel and the correlation between the surface properties and protein adsorption // J. Mater. Sci.: Mater. M. 2007. V. 18. P. 1389–1398.

14. Loboda A.A, Mozgov S.A, Saushkin B.P. Electrochemical refinement of aerodynamic profiles of scapular wheels // Izvestiya MGTU «МАМИ» 2013. V. 2, № 2(16). P. 251-257.

15. Dontsov M.G., Nevsky O.I., Balmasov A.V., Kuzmicheva E.V. Electrochemical and chemical polishing of titanium alloys // Metalloobrabotka. 2012. № 2(68). P. 18-22.

16. Dontsov M.G., Balmasov A.V., Semenova N.V. Chemical and electrochemical polishing of copper – similarities and differences. II. Influence of surface layers // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2008. V. 51, № 12. P. 54-58.

Сведения об авторах

А.В. Балмасов - Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000 Иваново, пр. Шереметевский, 7. Тел.: +7(4932)327394, e-mail: balmasov@isuct.ru

Для цитирования

Б.А. Шибяев, А.В. Балмасов. Электрохимическое полирование конструкционных легированных сталей // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 2. С. 23-30.

Information about authors

A.V. Balmasov - Ivanovo State University of Chemical Technology, 153000 Ivanovo, Sheremetevsky Ave., 7. Tel. : +7 (4932) 327394, e-mail: balmasov@isuct.ru

For citation

B.A. Shibaev, A.V. Balmasov. Electrochemical Polishing of Structural Alloyed Steels // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 2. P. 23-30.

УДК . 544.6;621.793; 628.34

Влияние композиции фосфатирования Decorrdal на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Al из промывных и сточных вод

Аунг Пьяе, Т.А Хейн, А.В. Колесников

© Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9 ; E-mail: aungpyae05@gmail.com

Ключевые слова: электрофлотация, фильтрация, сточные воды, медь, никель, цинк, железо, кобальт, алюминий, катионный флокулянт и катионный ПАВ.

Изучено влияние фосфатирующей композиции Decorrdal, представляющей собой раствор фосфорной кислоты, куменсульфоната натрия, а также алкоксилатов жирных спиртов, на процесс электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений ионов металлов Fe, Cu, Ni, Zn, Co, Al и их смеси из промывных и сточных вод гальванического производства. Показано, что присутствие в сточной воде композиции Decorrdal затрудняет электрофлотационный процесс извлечения труднорастворимых соединений Fe, Cu, Zn, Ni, Co, степень извлечения не превышает 74%. Установлено, что введение в систему катионного ПАВ (Септапав) или катионного флокулянта (Zetag-8160) повышает степень электрофлотационного извлечения до 90%, а с применением последующей микрофильтрации – до 99%.

The Effect of Decorrdal Phosphating Compositions on the Flotation Extraction of Sparingly Soluble Compounds of Cu, Ni, Zn, Fe, Co and Al from Rinse and Waste Water

Aung Pyae, , Hein T. A, Kolesnikov A. V.

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

Keywords: electroflotation, filtration, waste water, copper, nickel, zinc, iron, cobalt, aluminium, cationic flocculant, cationic surfactant.

The effect of the Decorrdal composition, used before phosphating, which is a solution of phosphoric acid, sodium coumensulfonate and fatty alcohols alkoxyates, on the process of electroflotation extraction of insoluble compounds of metal ions Fe, Cu, Ni, Zn, Co, Al and their mixtures from rinsing and waste water of plating shops has been studied. It is shown that the presence of Decorrdal composition in wastewater complicates the electroflotation process of removal of hardly-soluble compounds Fe, Cu, Zn, Ni, Co - the degree of extraction does not exceed 74%. It was found that the introduction of cationic surfactant (Septapav) or cationic flocculant (Zetag-8160) into the system increases the degree of electroflotation extraction up to 90%, and with the use of additional microfiltration it is possible to achieve the degree of extraction of 99%.

Введение

Очистку производственных сточных вод сложного состава проводят различными методами, такими как реагентный, мембранный, ионный обмен и др. Для удаления взвешенных веществ широко применяют седиментацию, фильтрацию, флотацию, электрофлотацию [4-7].

В сточные воды гальванических производств могут попадать как компоненты электролитов для нанесения гальванических покрытий (меднения, никелирования, цинкования, хромирования, фосфатирования и др.), так и вещества, используемые для предварительной подготовки поверхности металлов, включающей в себя следующие операции [3]:

- устранение дефектов поверхности (механическая обработка);
- удаление масляных и жировых загрязнений (в растворах обезжиривания);
- удаление прокатной окалины и продуктов коррозии (травление в кислотах);
- удаление прочих загрязнений (солей, пыли, остатков абразива т.п.).

Таким образом, сточные воды гальванических производств представляют собой многокомпонентные водные системы, в которых наряду с ионами тяжелых металлов (Cu, Ni, Zn, Fe, Al и др) могут содержаться поверхностно-активные органические и неорганические вещества (ПАВ), комплексообразующие соединения, органические

загрязнения и др. [1-3]. Одним из широко распространенных гальванических процессов является фосфатирование, которое используют для осаждения защитных адгезионных покрытий под ЛКП, самостоятельных противокоррозионных покрытий, антифрикционных, экструзионных, а также электроизоляционных покрытий.

Составы некоторых растворов фосфатирования приведены в таблице 1. Основные компоненты таких растворов - это фосфаты, ионы цинка, нитраты. Кроме того, при обработке стальных изделий в раствор поступают ионы Fe^{+2} , Fe^{+3} , а также органические загрязнения [8].

В ряде случаев крупногабаритные металлические конструкции, пройдя механическую обработку, подвергаются промывке под высоким давлением кислым фосфатирующим составом, содержащим ПАВ и спирты, при температуре около 70°C (химический состав приведен в таблице 2).

На одном из предприятий в г. Дзержинск, используют фосфатирующий раствор Decorrddal, состав которого согласно ТЗ на разработку технологии очистки соответствует приведенному в таблице 2.

При использовании технологических растворов на основе композиции Decorrddal образуются несколько видов техногенных отходов, а именно: отработанный технологический раствор (а), технологический раствор в ванне улавливания (б), промывная вода с линии фосфатирования (в), сточная

Таблица 1. Основные компоненты растворов фосфатирования (г/л) и режим работы
Table 1. Main components of phosphating solutions (g/l) and operation mode

Номер раствора Solution number	Компонент Component	Содержание, г/л Concentration, g/l	Режим работы Operating conditions
1	$Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	28 – 36	Температура обработки (Treatment temperature) - 85-95°C Время обработки (Treatment time) - 10-25 min
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	42 – 58	
	H_3PO_4	9 – 15	
	$Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$	0,2	
2	$Zn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$	45 – 55	Температура обработки (Treatment temperature) - 85-95°C Время обработки (Treatment time) - 10-25 min
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	45 – 55	
	H_3PO_4	11 – 17	
	$Zn(C_2O_4) \cdot 2H_2O$	0,2	

Таблица 2. Основные действующие вещества моющего средства (концентрата) Decorrddal 40-80-2
Table 2. Major active ingredients of detergent Decorrddal 40-80-2 concentrate

Компонент Component	Содержание компонентов (в концентрате)
Фосфорная кислота Phosphoric acid	5-10%
Куменсульфонат натрия Sodium Cumenesulphonate ($C_9H_{11}NaO_3S$)	1 - 5%
Алкоксилат жирного спирта Alcoxylate of fat alcohol	1 - 5%

Таблица 3. Химический состав и характеристики сточных вод после промывки деталей в растворе 3% Decorrda 40-80-2:
Table 3. Chemical composition and characteristics of waste water after washing parts in 3% Decorrda 40-80-2

Параметр Parameter	Ед. изм Measure	Значение Value
pH	Ед. (Un.)	2,6
ХПК (Chemically absorbable oxygen)	мг/дм ³ mg/dm ³	448
БПК ₅ Biological oxygen consumption ₅		121
Фосфат ион Phosphate ion (PO ₄ ³⁻)		43
Железо Iron (Fe ²⁺)		6,6
АПАВ Anionic surfactant		1,8

вода гальванохимического производства (г), куда попадают техногенные отходы (а, б, в).

В таблице 3 представлен химический состав образующихся сточных вод после использования композиций Decorrda 40-80-2.

Высокие значения ХПК свидетельствуют о высоком содержании органических веществ в сточной воде, что свидетельствует об эффективном удалении СОЖ и масел с поверхности изделий.

Промывные воды с технологической линии фосфатирования обрабатывают в составе общего стока гальванического участка. При смешивании промывных вод с линии фосфатирования и гальванохимических процессов, в их составе будут присутствовать фосфаты, ионы Fe²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Cr⁶⁺, Al³⁺, которые, образуя нерастворимые вторичные и третичные фосфаты, будут осложнять очистку сточных вод.

На предприятии в г. Дзержинске отработанные технологические растворы подвергают регенерации вместе с растворами ванн улавливания, для чего используют мембранный метод, а именно ультрафильтрацию. Однако, используемый метод не позволяет достичь степени очистки, удовлетворяющей предъявляемым требованиям.

С учетом изложенного, разработка технологии извлечения ионов тяжелых цветных металлов в присутствии фосфатионов, ПАВ и комплексообразующих соединений является актуальной научно-технической задачей.

Анализ литературы [9-11] показывает что высокую эффективность процесса очистки обеспечивает электрофлотационная технология извлечения труднорастворимых соединений металлов в присутствии ПАВ. Сложности электрофлотационной очистки в данном случае возникают для фосфатов,

карбонатов и оксалатов цветных металлов из-за неблагоприятных условий формирования флотокомплексов с отрицательно заряженным гидрофильными частицами Me₃(PO₄)₂, MeCO₃, MeC₂O₄ и заряженными пузырьками H₂, O₂ в щелочных растворах [9,12,13].

Настоящая работа посвящена исследованию процесса электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Al из промывных и сточных вод, содержащих компоненты фосфатирующей композиции Decorrda.

Методика исследования

Очистку сточной воды осуществляли методом электрофлотации с использованием лабораторной установки, состоящей из источника постоянного электрического тока НУ 1803D, непроточного электрофлотатора объемом 500 мл с площадью поперечного сечения аппарата 10 см² и высотой аппарата 80 см, с нерастворимыми анодом ОРТА и катодами из нержавеющей стали.

Сущность метода электрофлотации заключается в следующем. При пропускании постоянного электрического тока через водный раствор на электродах образуются мелкодисперсные пузырьки газа (водород на катоде и кислород на аноде). Газовые пузырьки, поднимаясь вверх, сталкиваются с дисперсными частицами загрязнений, прилипают к ним и затем поднимают их на поверхность воды, образуя устойчивый пенный слой – флотошлам. Сюда же выносятся отдельные растворимые загрязнения, физически адсорбирующиеся на дисперсных частицах. Таким образом осуществляется очистка загрязненных сточных вод от фосфатсодержащих примесей.

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали степень извлечения (осаждения) α (%), которую рассчитывали по формуле:

$$\alpha = (C_{\text{исх}} - C_{\text{кон}}) / C_{\text{кон}} * 100\%$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{кон}}$ – исходная и конечная концентрация дисперсной фазы в водной среде, мг/л. Концентрацию ионов металлов определяли атомно-абсорбционным методом в ЦКП им. Д.М. Менделеева.

Для определения размера частиц частиц дисперсной фазы применяли лазерный анализатор частиц «Analysette NanoTec/MikroTec/XT».

Измерение ξ - потенциала частиц производили с помощью лазерного анализатора Malvern Zetasizer Nano.

Для определения качественного состава фосфатирующей композиции Decorrda применяли рамановский спектрометр i-Raman EX с волоконным зондом (длина волны возбуждения 1064 нм).

В ряде случаев после электрофлотационной очистки проводили дополнительную фильтрацию раствора с помощью обеззоленных фильтров «Синяя лента» ТУ 2642-001-13927158-2003.

Результаты и обсуждение

С целью определения качественного состава раствора Decorrda были проведены его исследования методом рамановской спектроскопии. Результаты представлены на рис. 1.

Как видно из приведенных Раман-спектров, кривая для композиции Deccordal (1) и для концентрированной фосфорной кислоты (2) имеют схожий характер, однако на кривой 1 пики, соответствующие компонентам фосфорной кислоты, значительно ниже. На кривой 1 установлено наличие 4-х дополнительных незначительных пиков. Это свидетельствует о том, что в состав фосфатирующей композиции Decorrda помимо двух базовых органических компонентов (табл. 2) входят еще четыре поверхностно-активных вещества, необхо-

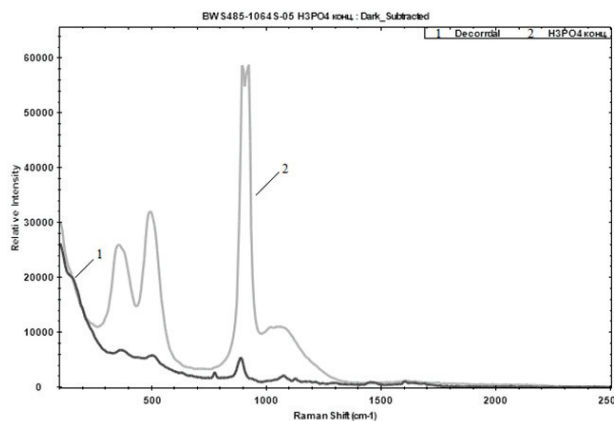


Рис. 1. Раман-спектры концентрата Decorrda 40-80-2
Fig 1. Curve for determining the components of Decorrda 40-80-2 concentrate

димых, возможно, для одновременного обезжиривания поверхности изделий.

Исследован процесс на электрофлотационного извлечение железа (рис. 2), никеля (рис. 3) и цинка (рис. 4) из промывных и сточных вод, содержащих компоненты фосфатирующей композиции Decorrda. Экспериментальные данные представлены на диаграммах.

Установлено, что процесс электрофлотационного извлечения дисперсной фазы труднорастворимых соединений железа в присутствии в воде композиции Decorrda незначительно подавляется: в интервале при pH=7-10, степень извлечения дисперсной фазы составляет ~ 80% [$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$] // гидроксида $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а в отсутствие - 85-90%.

Степень электрофлотационного извлечения фосфата железа в присутствии Decorrda составляет 46% при pH=7,0 и 6% при pH = 10.

Приведенные на рис. 3 данные показывают, что при pH 10 с добавлением Decorrda электро-

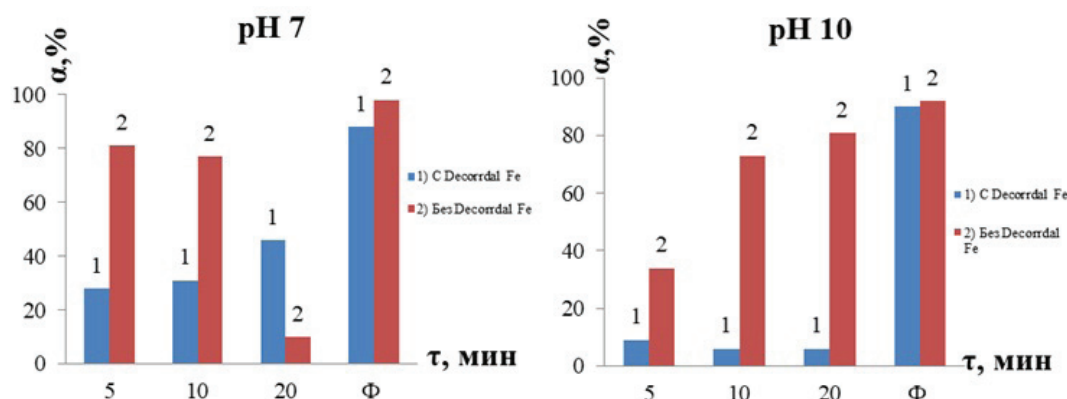


Рис. 2. Зависимость степени электрофлотационного извлечения Fe^{2+} от продолжительности процесса извлечения из растворов в присутствии (1) и без композиции (2) Decorrda в воде. Условия Эксперимента: Fe^{2+} 50 мг/л, Decorrda 1 мл/л, $i_v = 0.4$ А/л

Fig 2. Dependence of the degree of electroflotation extraction of Fe^{2+} on the duration of the extraction process from solutions in the presence (1) and without (2) Decorrda composition in water. Experiment conditions: Fe^{2+} 50 mg/l, Decorrda 1 ml/l, $i_v = 0.4$ A/l

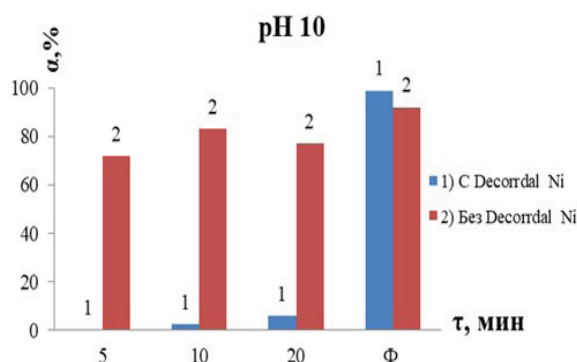


Рис. 3. Зависимость степени электрофлотационного извлечения Ni^{2+} от продолжительности процесса извлечения из растворов в присутствии (1) и без (2) композиции DecorrdaI в воде. Условия Эксперимента: Ni^{2+} 50 мг/л, DecorrdaI 1 мл/л, $i_v = 0.4$ А/л.

Fig 3. Dependence of the degree of electroflotation extraction of Ni^{2+} on the duration of the extraction process from solutions in the presence (1) of and without (2) DecorrdaI composition in water. Experiment conditions: Ni^{2+} 50 мг/л, DecorrdaI 1 мл/л, $i_v = 0.4$ А/л

флотационное извлечение фосфата никеля сильно затруднено, степень извлечения не превышает 15%, а последующая фильтрация позволяет достичь практически 99% степени извлечения дисперсной фазы фосфата никеля. Без добавления композиции DecorrdaI электрофлотационное извлечение фосфата никеля протекает эффективно, за 20 минут степень извлечения достигает 78% и при последующей фильтрации увеличивается до 99%.

Извлечение гидроксидов цинка методом электрофлотации в присутствии композиции DecorrdaI протекает медленно. Степень извлечения спустя 20 минут не превышает 40%. При последующей фильтрации степень извлечения достигает максимального значения – 99%.

Без добавления композиции DecorrdaI электрофлотационное извлечение гидроксида цинка протекает эффективно, степень извлечения за 20 минут достигает 94% и при последующей фильтрации увеличивается до 99%.

Экспериментальные данные, представленные в таблице 4, показывают, что с увеличением концентрации DecorrdaI процесс очистки от катионов Cu, Ni, Zn, Co и Fe осложняется. С увеличением концентрации DecorrdaI от 0,5 до 2,5 мл/л, степень извлечения снижается во всех случаях от 94-98% до 50-60%, что, вероятнее всего связано с образованием фосфатов указанных металлов в растворе.

В таблицах 5 и 6 представлены экспериментальные данные по электрофлотационному извлечению дисперсной фазы гидроксидов (в отсутствии DecorrdaI) и фосфатов (в присутствии композиции) при добавлении в воду катионного ПАВ. Дисперсная фаза в воде без фосфатирующей композиции

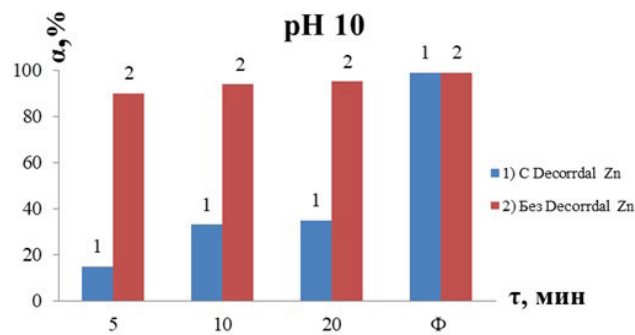


Рис. 4. Зависимость степени электрофлотационного извлечения Zn^{2+} от продолжительности процесса извлечения из растворов в присутствии (1) и без (2) композиции DecorrdaI в воде. Условия Эксперимента: Zn^{2+} 50 мг/л, DecorrdaI 1 мл/л, $i_v = 0.4$ А/л.

Fig 4. Dependence of the degree of electroflotation extraction of Zn^{2+} on the duration of the extraction process from solution in the presence (1) of and without (2) DecorrdaI composition in water. Experiment conditions: Zn^{2+} 50 мг/л, DecorrdaI 1 мл/л, $i_v = 0.4$ А/л

представляет собой гидроксиды металлов, а в воде с композицией DecorrdaI – фосфаты металлов.

Выбор катионного ПАВ связан с тем, что ζ -потенциал таких соединений как $Cu_3(PO_4)_2$, $Fe_3(PO_4)_2$, $Zn_3(PO_4)_2$ при pH 10, как было установлено экспериментально, имеет отрицательные значения и составляет – (20 мВ – 30) мВ. Введение катионного ПАВ в систему приводит к повышению -потенциала и смещению его в область нулевого значения, в которой электрофлотационное извлечение протекает наиболее эффективно [9].

Установлено, что добавление в систему катионного ПАВ приводит к увеличению степени извлечения взвешенных соединений Cu, Ni, Zn, Fe, Co на 10-15%. Максимальные значения α составляют Cu – 68%, Ni – 65%, Zn – 66%, Co – 66%, Fe – 78% (при $\tau = 30$ мин).

Далее было исследовано влияния композиции DecorrdaI на электрофлотационное извлечение Fe^{3+} и Al^{3+} , т.к. соли данных металлов широко применяются в качестве коагулянтов для очистки воды [4]. Экспериментальные данные представлены в таблице 7.

Установлено, что наличие композиции DecorrdaI в воде подавляет электрофлотационный процесс: степень извлечения значительно снижается для ионов Fe^{3+} с 95% до 14%, а для ионов Al^{3+} с 92% до 75%.

Добавление в воду флокулянта и ПАВ катионной природы приводят к увеличению степени извлечения для ионов как железа (III), так и алюминия (III) с 14% до 56% и 86%; и с 75% до 75% и 88% соответственно.

Указанный эффект, вероятно, связан с изменением ζ -потенциала дисперсной фазы от -20...-25

Таблица 4. Зависимость степени электрофлотационного извлечения катионов Cu, Ni, Zn, Co и Fe от продолжительности процесса и концентрации композиции Decorrda1 в воде.

Table 4. Dependence of the degree of electroflotation extraction of Cu, Ni, Zn, Co and Fe cations on the duration of the process and the concentration of the Decorrda1 composition in water

Время, мин Time, min	pH 10				
	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Co ²⁺	Fe ²⁺
Без добавок Without additives (Decorrda1)					
5	72	92	88	83	56
10	78	97	95	93	70
20	92	98	96	94	85
30	94	98	98	94	94
Ф	98	99	99	98	97
C _(Decorrda1) = 0,5 мл/л (ml/l)					
5	20	63	20	21	23
10	33	64	40	43	41
20	42	68	44	45	48
30	54	74	56	58	57
Ф	95	98	94	98	96
C _(Decorrda1) = 1 мл/л (ml/l)					
5	32	32	30	32	27
10	44	35	36	35	29
20	58	40	41	45	34
30	68	54	58	51	60
Ф	93	93	92	92	95
C _(Decorrda1) = 2,5 мл/л (ml/l)					
5	20	20	28	22	47
10	27	24	29	33	49
20	43	28	32	43	57
30	51	48	41	58	61
Ф	70	77	71	78	80

Условия эксперимента:

Cu²⁺ 20 мг/л, Ni²⁺ 20 мг/л, Zn²⁺ 20 мг/л, Co²⁺ 20 мг/л, Fe²⁺ 20 мг/л, Decorrda1 1 мл/л, $i_v = 0.4$ А/л, pH = 10.

Experiment conditions:

Cu²⁺ 20 mg/l, Ni²⁺ 20 mg/l, Zn²⁺ 20 mg/l, Co²⁺ 20 mg/l, Fe²⁺ 20 mg/l, Decorrda1 1 mg/l, $i_v = 0.4$ A/l, pH 10.

мВ до -2...-4 мВ и увеличением размера флотируемых частиц от 1...10 до 50...60 мкм.

Заключение

Установлено, что присутствие в сточной воде композиции Decorrda1 затрудняет электрофлотационный процесс извлечения труднорастворимых соединений Fe, Cu, Zn, Ni, Co. При увеличении концентрации фосфатирующей композиции в воде до 2,5 мл/л, наблюдается растворение осадка, что объясняется, по-видимому, формированием комплекса Me - ПАВ.

Степень электрофлотационного извлечения труднорастворимых соединений исследованных

металлов (гидроксид, фосфат) возрастает при добавлении катионного ПАВ (Септапав) и флокулянта (Zetag-8160) на 10-15% для Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Al³⁺ и на 70% для Fe³⁺.

Последующая фильтрация позволяет достичь высоких значений степени электрофлотационного извлечения (более 90%) для всех исследованных металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0169 от 26 сентября 2017 г., уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57417X0169.

Таблица 5. Зависимость степени извлечения труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn от продолжительности процесса извлечения из растворов в присутствии добавок Decorrdal и ПАВ
Table 5. Dependence of the degree of extraction of sparingly soluble Cu, Ni, Zn compounds on the treatment time in the presence of Decorrdal additives and surfactants

τ	α %								
	Cu ²⁺			Ni ²⁺			Zn ²⁺		
	Cu ⁰	Cu*	Cu**	Ni ⁰	Ni*	Ni**	Zn ⁰	Zn*	Zn**
5	72	32	38	92	32	40	88	30	40
10	78	44	40	97	35	41	95	36	42
20	92	58	52	98	40	53	96	41	55
30	94	68	68	98	54	65	98	58	68
Φ	98	93	90	99	93	93	99	92	92

Условия эксперимента: pH 10, $i_v = 0,4$ А/л, Na_2SO_4 1 г/л.

Experiment conditions: pH 10, $i_v = 0,4$ A/l, Na_2SO_4 1 g/l.

Обозначения:

M⁰ - без добавки (Without Decorrdal)

M* - Decorrdal 1 мл/л (ml/l)

M** - Decorrdal 1 мл/л (ml/l) + ПАВ(κ) 5 мг/л (mg/l)

Таблица 6. Зависимость степени извлечения труднорастворимых соединений Co и Fe от продолжительности процесса извлечения из растворов в присутствии добавок Decorrdal и ПАВ
Table 6. Dependence of the degree of extraction of insoluble compounds of Fe²⁺ and Co²⁺ the treatment time in the presence of Decorrdal additives and surfactants

τ	α %					
	Co ²⁺			Fe ²⁺		
	Co ⁰	Co*	Co**	Fe ⁰	Fe*	Fe**
5	83	32	39	56	27	39
10	93	35	40	70	29	43
20	94	45	52	85	34	45
30	94	51	66	94	60	78
Φ	98	92	93	97	95	96

Условия эксперимента: pH = 10, $i_v = 0,4$ А/л, Na_2SO_4 1 г/л.

Experiment conditions: pH = 10, $i_v = 0,4$ A/l, Na_2SO_4 1 g/l.

Обозначения:

M⁰ - без добавки (Without Decorrdal)

M* - Decorrdal 1 мл/л (ml/l)

M** - Decorrdal 1 мл/л (ml/l) + ПАВ(κ) 5 мг/л (mg/l)

Таблица 7. Влияние ПАВ и флокулянта на степень извлечения труднорастворимых соединений железа и алюминия
Table 7. The influence of surfactant and flocculant on the extraction degree of sparingly soluble compounds of iron and aluminum

Извлекаемый ион Recovered ions		α %		
		Без добавок Without additives	ПАВ-κ (Септапав) Surfactant(c)	Флокулянт-κ (Zetag-8160) Flocculant(c)
Fe ³⁺	ЭФ	14/95*	86	56
	Φ	83/99*	87	84
Al ³⁺	ЭФ	75/92*	88	75
	Φ	90/98*	92	92

Условия эксперимента: Decorrdal 1 мл/л, Fe³⁺ 10 мг/л, Al³⁺ 10 мг/л, Na_2SO_4 1 г/л, $i_v = 0,4$ А/л, pH = 7, τ = 30 мин.

Experiment conditions: Decorrdal 1 ml/l, Fe³⁺ 10 mg/l, Al³⁺ 10 mg/l, Na_2SO_4 1 g/l, $i_v = 0,4$ A/l, pH 7, τ = 30 min.

ЭФ - Электрофлотация (Electroflotation)

Φ - Дополнительная фильтрация (Additional filtration)

M* - Без добавки композиции Decorrdal (without Decorrdal additive composition).

Литература

1. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Обработка поверхностей, предметов или продукции органическими растворителями. <http://www.burondt.ru/> (дата обращения: 14.02.2019)
2. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Обработка поверхностей металлов и пластмасс с использованием электролитических или химических процессов. <http://www.burondt.ru/> (дата обращения: 14.02.2019)
3. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус. 2002. С.352.
4. А. В. Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод. М.: ДеЛи плюс. 2016. С.289.
5. Колесников А.В., Кисиленко П.Н., Графов Д.Ю., Ильин В.И. Анализ эффективности работы электрохимической, мембранной и сорбционной технологии очистки сточных вод от ионов тяжёлых металлов и органических примесей. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2014. Т.22, №3. С.45-53.
6. Ильин В.И. Ресурсосбережение и экологическая безопасность электрохимических производств. Обезвреживание и утилизация твёрдых отходов. М.: ИЦ РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2014. С. 68.
7. Колесников А. В., Ильин В. И., Колесников В. А. Методы очистки сточных вод гальванохимических производств. М.: ИЦ РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва 2018.
8. Фосфатирование: Учеб./ Н.С. Григорян, Е.Ф. Акимова, Т.А. Ваграмян: М.: Глобус. 2008.
9. Колесников В. А., Ильин В. И., Бродский В. А., Колесников А. В. Электрофлотация в процессах водоочистки и извлечения ценных компонентов из жидких техногенных отходов (ЧАСТЬ I). // Теоретические основы химической технологии. 2017. №51, Т.4. С.361-375.
10. Колесников В.А., Крючкова Л.А., Ильин В.И., Колесников А.В. Электрофлотационное извлечение ионов металлов, находящихся в составе многокомпонентных систем, из сточных вод гальванического производства. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т.23, №1. С.51-59.
11. Колесников В. А., Губин А. Ф., Колесникова О. Ю., Перфильева А. В. Повышение эффективности электрофлотационной очистки сточных вод производства печатных плат от ионов меди в присутствии комплексообразователей поверхностно-активных веществ и флокулянтов. // Журнал прикладной химии. 2017. Т.90, №5. С.598-603.
12. Колесников А.В., Крючкова Л.А., Кисиленко П.Н., Колесников В.А. Электрофлотационное

References

1. Reference book on best technologies. Surface treatment using objects or products with organic solvents. <http://www.burondt.ru/> (appeal data: 14.02.2019)
2. Reference book on best technologies. Surface treatment of metals and plastics using electrolytic or chemical processes. <http://www.burondt.ru/> (appeal data: 14.02.2019)
3. Vinogradov S.S. Environmentally safe electroplating production. Moscow.: Globus. 2002. P.352.
4. Kolesnikov V.A., Menshutina N. V., Desyatov A.V. Equipment, processes and design of wastewater treatment systems. Moscow.: DeLi Plus. 2016. P.289.
5. Kolesnikov A.V., Kisilenko P.N., Grafov D.YU., Il'in V.I.. Analysis of the performance of the electrochemical, membrane and sorption technology of wastewater treatment from heavy metal ions and organic impurities. // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2014. V.22, №3. P.45-53.
6. Il'in V.I. Resource saving and environmental protection in plating shops. // Detoxication and utilization of hard waste. Moscow.: ITs RChTU them. D.I. Mendeleev. 2014. P. 68.
7. Kolesnikov A.B., Il'in V.I., Kolesnikov V.A.. Methods of wastewater treatment in plating shops. Moscow.: ITs RChTU them. D.I. Mendeleev, Moscow 2018.
8. Fosfatirovaniye: Ucheb.[Phosphating: Textbook] / N.S. Grigoryan, Y.F. Akimova, T.A. Vagramyan: Moscow.: Globus. 2008.
9. Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Brodskiy V.A., Kolesnikov A.V. Electroflotation in the process of water purification and the recovery of valuable components from liquid industrial wastes (PART I). // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. №51, V.4. P.67-73.
10. Kolesnikov V.A., Kryuchkova L.A., Il'in V.I., Kolesnikov A.V.. Recovery by electroflotation of metal ions contained in multicomponent systems in plating shop wastewater. //Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2015. V.23, №1. P.51-59.
11. Kolesnikov V.A., Gubin A.F., Kolesnikova O.YU., Perfil'yeva A.V.. Rasing the efficiency of electroflotation purification of wastewater formed in production of printed-circuit boards to remove copper ions in the presence of complexing agents, surfactants, and flocculants. // Rissian Journal of Applied Chemistry. 2017. V.90, №5. P.732-737.
12. Kolesnikov A.V., Kryuchkova L.A., Kisilenko P.N., Kolesnikov V.A. Recovery by electroflotation of heavy non-ferrous metal ions in the composition

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.

13. Ghernaout R. D., Naceur M. W., Ghernaout B., A review of electrocoagulation as a promising coagulation process for improved organic and inorganic matters removed by electrophoresis and electroflotation // Desal. Wat. Treat. 2011. V.28, P.287-320.

14. Gamage N. P., Chellam S., Mechanisms of physically irreversible fouling during surface water microfiltration and mitigation by aluminium electroflotation pretreatment, Environ. Sci. and Technol. 2014. V.48, P.1148-1157.

15. De Oliveira da Mota I., de Castro J. A., de Go'rs Casqueira R., de Oliveira Junior A. G. Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals, // J. Mater. Res. Technol. 2014. V.4. P.109-113.

16. Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И., Вараксин С.О., Кисиленко П.Н., Кокарев Г.А. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий. М.: Химия. 2007. С.304.

17. Колесников А. В., Милютин А. Д., Ладыгина Ю.Ш., Колесников В.А. Разработка электрофлотационной технологии извлечения анионных поверхностно-активных веществ и ионов цветных металлов из сточных вод гальванохимических производств. // Журнал прикладной химки. 2018. Т.91, №7. С.939-948.

of multicomponent mixtures from wastewater of electroplating plants. // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2015. V.23, №4. P.43-50.

13. Ghernaout R.D., Naceur M.W., Ghernaout B. A review of electrocoagulation as a promising coagulation process for improved organic and inorganic matters removed by electrophoresis and electroflotation // Desal. Wat. Treat. 2011. V.28. P.287-320.

14. Gamage N.P., Chellam S. Mechanisms of physically irreversible fouling during surface water microfiltration and mitigation by aluminium electroflotation pretreatment // Environ. Sci. and Technol. 2014. V.48. P.1148-1157.

15. De Oliveira da Mota I., de Castro J. A., de Go'rs Casqueira R., de Oliveira Junior A. G. Study of electroflotation method for treatment of wastewater from washing soil contaminated by heavy metals // J. Mater. Res. Technol. 2014. V.4. P.109-113.

16. Kolesnikov V.A., Il'in V.I., Kapustin Yu.I., Varaksin S.O., Kisilenko P.N., Kokarev G.A. // Electroflotation technology of wastewater treatment of industrial enterprises. M.: Chemistry. 2007. P.304.

17. Kolesnikov A.V., Milyutina A.D., Ladygina Yu.Sh., Kolesnikov V.A. Development of electroflotation technology for extraction of anionic surfactants and nonferrous metal ions from wastewater produced at electroplating Industries. // Journal of Applied Chemistry. 2018. V.91, №7. P.1081-1089.

Сведения об авторах

Аунг Пьяе - аспирант., кафедра технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, РХТУ им. Менделеева.

Хейн Тху Аунг - к.т.н., докторант, моб.: +7-915-332-23-18; E-mail: spiritlay@yandex.ru

Колесников Артём Владимирович - к.т.н., старший научный сотрудник, Технопарк "Экохимбизнес 2000+" РХТУ им. Менделеева.

Information about authors

Aung Pyae - Ph.D., Department of technology of inorganic substances and electrochemical processes, Mendeleev University.

Hein Thu Aung - Ph. D., doctoral student.

Kolesnikov Artem Vladimirovich - candidate of technical Sciences, senior researcher of Technopark "Ecochemical 2000+" Mendeleev rkhtu.

Для цитирования

Аунг Пьяе, Хейн Т.А., Колесников А.В. Влияние композиции фосфатирования Decorrda на электрофлотационное извлечение труднорастворимых соединений Cu, Ni, Zn, Co, Fe, Al из промывных и сточных вод // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 2. С. 31-39.

For citation

Aung Pyae, Hein T. A., Kolesnikov A. V. The Effect of Decorrda Phosphating Compositions on the Flotation Extraction of Sparingly Soluble Compounds of Cu, Ni, Zn, Fe, Co and Al from Rinse and Waste Water // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 2. P. 31-39.

CRS

INDUSTRIAL POWER EQUIPMENT



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

— Гарантия 2 года —

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



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

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



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

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ



ООО «ГРАНИТ-М»

Россия, 393462, Тамбовская обл., г. Уварово, ул. Большая Садовая, 29,
Тел./ факс в г. Уварово: 8(47558) 4-67-17, 4-68-98, 4-67-15

Тамбовское представительство: 392036 г. Тамбов, ул. Лаврова, д.5 кв.1
Тел./факс в г. Тамбов: 8(4752) 72-97-52

E-mail: ooogranitm68@granit-m.ru • granit@tamb.ru • bark@granit-m.ru

www.granit-m.ru

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

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

Мы помогаем цеховым
технологам находить
оптимальные решения!



Современные блескообразующие добавки
для цинкования

Качество выше – затраты ниже!

«Колцинк АЦФ-2»	«Колсид АР-НТ»
Бесцианистый щелочной	Аммонийно-хлоридный
<ol style="list-style-type: none">1. Высокая рассеивающая способность- процесс идеален для цинкования сложнопрофилированных изделий2. Высокоблестящие нетемнеющие покрытия без "пузырей" осаждаются в широком диапазоне параметров3. Толщину покрытий можно увеличивать до 35 мкм и выше4. 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 сохраняется2. Электролит пенится мало3. Цинковать можно в барабанах и на подвесках4. Покрытия получаются без пригаров на выступающих частях и отлично поддаются хромированию5. 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.ru



Щелочное цинкование

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

Слабокислое цинкование

ЛГ-50(А,И) ЛГ-09(А,Б)

Цианистое цинкование

ДС-3

Осаждение сплавов

Цинкамин-ZF (цинк-железо)

Цинкамин-ZN (цинк-никель)

Никелирование

НХС-1,2,3



Лучшая химия для гальванотехники



Пассивирующие концентраты (CrVI-free)
Финишная обработка покрытий

Ирида-ХромТри(А,В,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

АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица

Проектирование, изготовление, монтаж, пусконаладка и сервисное обслуживание гальванического и экологического оборудования любой сложности



АО «ТАГАТ» им. С.И. Лившица является ведущим в стране специализированным предприятием по проектированию и изготовлению оборудования для нанесения гальванических, химических покрытий. Кроме этого предприятие выпускает экологическое оборудование: системы водоподготовки, очистные сооружения, оборудование для очистки газа.



Гальваническое оборудование

- Линии автооператорные автоматические, механизированные, ручные
- Автооператоры (подвесные, порталные, консольные)
- Средства малой механизации (ванны колокольные, УПН, ванны, емкости и т.д.)
- Ванны для подготовки поверхности и нанесения покрытий
- Барабаны для нанесения гальванических и химических покрытий
- Лабораторные установки
- Сушильные камеры
- Корзины титановые для анодов
- Установка хромирования длинномерных штоков, поршневых колец
- Запасные части для гальванического оборудования

Экологическое оборудование

- Комплексы очистки сточных вод
- Фильтровальные установки для фильтрации электролитов от механических загрязнений
- Автоматизированные установки приготовления СДЯВ
- Абсорберы
- Системы приточной и вытяжной вентиляции
- Установки обезвоживания
- Установка вакуум-фильтра барабанного



Уловите свое

392030, Россия, г. Тамбов, Моршанское шоссе, 21
Тел.: +7 (4752) 53 70 03, +7 (4752) 45 04 15; Факс: +7 (4752) 53 25 03
www.tagat.ru office@tagat.ru



ООО «НАВИКОМ» представляет

программное обеспечение «СМАРТ-Контроль»



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

Функциональные возможности:

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

RS-485/ Ethernet/ Modbus

**Способы коммуникации:**

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

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

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

Уровни доступа пользователей

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

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

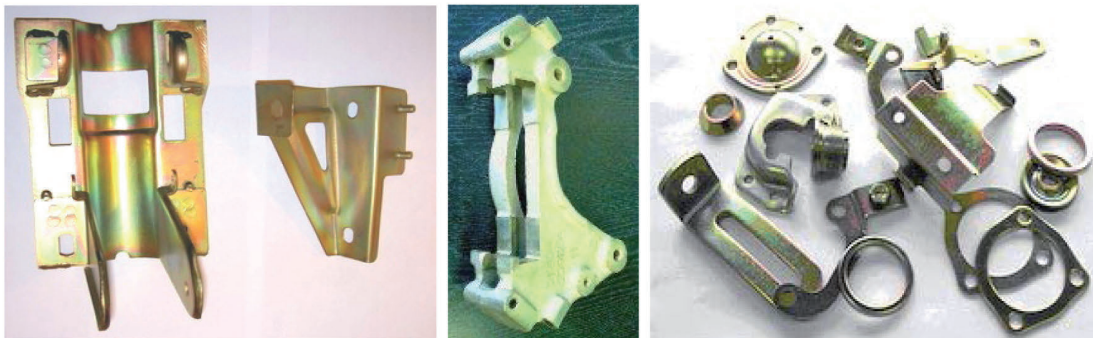
Получить информацию о возможностях программного обеспечения, ознакомиться с интерфейсом программы, скачать демо-версию ПО «СМАРТ-Контроль» и «Краткие рекомендации по настройке ПО «СМАРТ-Контроль» Вы можете в соответствующем разделе сайта нашей компании <http://www.navicom.org/>.

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»



ТЕХНОЛОГИИ И ХИМИКАТЫ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

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

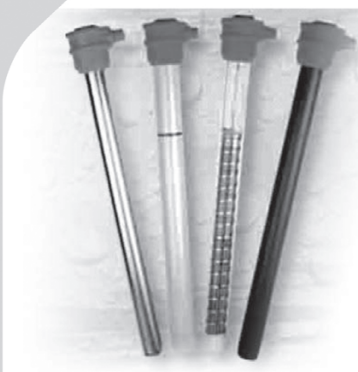


- **AURUNA®** - электролиты золочения для нанесения декоративных и функциональных покрытий. Серия AURUNA® включает следующие процессы: гальваническое, иммерсионное золочение, прямое нанесение золота на нержавеющую сталь, электролитическое золочение.
- **ARGUNA®** - разработаны и производится целый ряд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



ТЕПЛОЭЛЕКТРОНАГРЕВАТЕЛИ

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



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



ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ ФИРМ UMICORE и MAZURCZAK В РОССИИ:

ЗАО "ХИМСНАБ"

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

E-MAIL: INFO@CHEMPRU, WWW.CHEMPRU

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

УДК 621.9.048.6:621.794

Химико-механические основы нанесения покрытий в вибрационных технологических системах

В. В. Иванов¹, В.П. Смоленцев², В.А. Лебедев¹,

¹Донской государственный технический университет (ДГТУ)
344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1

²Воронежский государственный технический университет (ВГТУ) 394026, г. Воронеж,
Московский проспект, 14. Тел. 8-928-13-90-231. e-mail: vivanov_dstu@mail.ru

Ключевые слова: вибрационные химико-механические покрытия, вибрационная технологическая система, энергетическое воздействие, качество поверхности.

В статье представлены исследования вибрационных химико-механических покрытий. Предложена энергетическая модель формирования покрытий в вибрационных технологических системах. Разработана классификация в зависимости от энергетической емкости системы (характера и интенсивности процессов, происходящих между основой и покрытием). Показаны преимущества вибрационных химико-механических покрытий перед традиционными методами нанесения (гальваника, ручное нанесение и т.д.) и область их практического применения. Показан ряд преимуществ и показателей качества, вибрационных химико-механических покрытий.

Chemico-mechanical Methods of Plating in the Vibration-based Process

V.V. Ivanov¹, V.P. Smolentsev², V.A. Lebedev¹,

¹Don State Technical University, 344000, Rostov-Don, Gagarina Sq., 1

²Voronezh State Technical University, 394026, Voronezh, Moskovsky Pr., 14

Keywords: vibration chemical-mechanical coatings, vibration technological system, energy impact, surface quality.

The article presents the study of vibrational chemico-mechanical coatings. The energy model of coating formation in vibration technological systems is proposed. The classification is developed depending on the energy capacity of the system (the nature and intensity of the processes occurring between the base and the coating). The advantages of vibrational chemical-mechanical coatings over traditional coating and the scope of their practical application are shown. Comparative trials of vibrational chemico-mechanical coatings (Vamp) formed using this vibratory equipment and coatings obtained by conventional methods (electroplating, manual application have demonstrated a number of undeniable advantages and quality indicators of vibrational chemico-mechanical coatings.

Введение

Вибрационные химико-механические покрытия (ВиХМП) являются результатом комбинированного синтеза различных видов энергетического воздействия на поверхность металла. Отличительной особенностью ВиХМП от других способов нанесения покрытий является то, что их формирование происходит при механическом вибро ударном воздействии индентора (рабочей среды). В результате динамического воздействия обеспечивается активация химических и физико-химических процессов, протекающих в поверхностном слое, происходит изменение его геометрических и физико-механических характеристик [12,18]. Интерес к этим покрытиям связан с созданием новых видов изделий, возникновением новых требований к качеству поверхности и обусловлен рядом преимуществ перед традиционными методами нанесения покрытий такими как: одновременная механическая обработка поверхности, хороший внешний вид покрытия; повышенная коррозионная стойкость; повышенная износостойкость; простота конструкции оборудования вследствие отсутствия токоподводов; наводороживание поверхностного слоя покрытия; возможны покрытия «трудно покрываемых» металлов; возможно соосаждение различных металлов; использование малого количества химикатов в растворе; менее жесткие требования к предварительной подготовке поверхности. Для проектирования и практической реализации ВиХМП путём управления технологическими параметрами механического виброволнового воздействия проведён комплекс исследований направленный на разработку модельных представлений механизма формирования вибрационных покрытий и определение их энергетического состояния; установление закономерностей их нанесения с учётом специфики и функционального назначения [6,7,8].

Методическая часть (теоретический аспект)

Одним из основных воздействий, определяющих формирование ВиХМП, является химический процесс, протекание которого возможно, если преодолён энергетический порог, при котором реакция осуществима. Далее требуется дозированный подвод энергии. Управляемость этого процесса наиболее полно обеспечивает механическое воздействие свободно движущихся инденторов [9;13,15,16].

В общем виде энергетическая модель формирования ВиХМП может быть представлена в виде [12]:

$$U_a > U_{mg} \pm U_{xg}, \quad (1)$$

где U_a – энергия, требуемая для протекания химической реакции; U_{mg} – механическая энергия, подводимая извне; U_{xg} – дополнительная энергия, подводимая для ускорения химической реакции (знак «+») или затрачиваемая (знак «-») на компенсацию потерь при прохождении химической реакции.

Граничным условием модели может служить критерий [12]:

$$U_{mg} \leq U_{mmax} \quad (2)$$

где U_{mmax} – предельные энергетические возможности механической составляющей процесса.

Анализ критериев (1) и (2) показывает, что требуется установить варианты химического воздействия, при которых внутренняя энергия будет иметь наибольший показатель, обеспечивающий протекание интенсивной химической реакции для достижения требуемого технологического показателя. Тогда внешняя механическая энергия может быть обеспечена путем ее регулируемого подвода в зону обработки, например волновым процессом. В этом случае потери энергии (минус U_{xg}) в формуле (1) могут быть снижены, что увеличит долю энергии (U_{mg}) на интенсификацию химических реакций и даст существенное энергосбережение процесса по формированию покрытия.

В соответствии с основным законом термодинамики – законом сохранения энергии, при ее превращениях уравнение энергетического баланса химико-механического процесса образования локального микрообъема покрытия на границе раздела «покрытие-подложка» можно записать [12]:

$$\Delta U = \Delta U_{nm} + \Delta U_{nx} + \Delta U_{tm} + \Delta U_{mx}, \quad (3)$$

где, ΔU_{nm} , ΔU_{nx} – изменение механической и химической потенциальной составляющей внутренней энергии локального объема; ΔU_{tm} , ΔU_{mx} – часть тепловой энергии, затрачиваемой на повышение его энергетического состояния.

Соотношения между составляющими энергетического баланса химико-механического процесса при формировании ВиХМП могут быть самыми разнообразными и зависят от природы и структуры материала, а также условий, в которых протекает процесс нанесения покрытий. Рассматривая сформировавшийся в процессе ВиХМО на границе раздела «покрытие-подложка» модифицированный локальный микрообъем как открытую термодинамическую систему, находящуюся, при установившихся химико-механических условиях, в соотношении локального равновесия, условие его образования можно представить в виде [12]:

$$\Delta U = U_0 \quad (4)$$

где ΔU , U_0 – соответственно изменение мольной внутренней энергии системы и ее мольная энергия, определяющая условия образования модифицированного локального микрообъема.

С учетом метода избыточных величин Гиббса, интерпретацией энтропии Больцманом, а также изменением свободной энергии в локальном микрообъеме в процессе химического взаимодействия компонентов покрытия получена модель, раскрывающая механизм химико-механического синтеза формирования покрытий в условиях виброволновых технологических систем, определяющих энергетическое состояние локальных микрообъемов на границе «покрытие–подложка», модифицированных в процессе ВиХМО [12]:

$$U_0 = TR \ln(\tau/\tau_0) + 10^{-6} V_m (\sigma_3^2/2E) + K_a \sigma_3 (d/D) - \Delta G^\circ, \quad (5)$$

где τ – время пребывания системы в состоянии химико-механического воздействия; τ_0 – период тепловых колебаний атомов 10-12 с; V_m – молярный объем, мм³/моль; σ_3 – эффективное напряжение, МПа; E – модуль упругости, МПа; d – диаметр пластического отпечатка, формируемый на поверхности при ударе инденторов рабочей среды диаметром $\varnothing D$; K_a – коэффициент учитывающий тепловой эффект; ΔG° – изменение свободной энергии Гиббса, кДж/моль.

Энергетическая модель учитывает вклад в процесс формирования ВиХМП поверхностного слоя связанной энергии за счёт роста энтропии (первое слагаемое), увеличения энергии упругопластических искажений кристаллической решётки в результате механического воздействия инденторов (второе слагаемое), изменения внутренней энергии поверхностного слоя, модифицированного в результате химического взаимодействия контактирующих сред (третье слагаемое). Роль каждого из них в кинетике формирования классификационных групп химико-механических покрытий описывается энергетической и типовыми моделями, из которых видно, что основной вклад в процесс формирования ВиХМП первой группы вносит деформационное слагаемое, монотонно растущее со временем. Формирование ВиХМП второй группы – результат деформационного и химического слагаемых. При формировании ВиХМП третьей группы ведущая роль принадлежит химической составляющей модели.

Основным показателем качества покрытия, наносимого на поверхность металла, является адгезия, которая характеризует прочность сцепления между двумя материалами, возникновение связи между поверхностными слоями двух разнородных веществ, приведённых в соприкосновение. Если приравнять мольную энергию, определяющую условия образования модифицированного локального микрообъема на границе раздела «покрытие–подложка», к средней энергии единицы связи, обеспечивающей его адгезию, то на основе энергетической модели получают расчётно-аналитическую модель технологической системы,

обеспечивающей получение покрытия на поверхности материала, требуемого по условиям эксплуатации изделий [12]:

$$E_a = TR \ln(\tau/\tau_0) + 10^{-6} V_m (\sigma_3^2/2E) + K_a \sigma_3 (d/D) - \Delta G^\circ \quad (6)$$

Расчётно-аналитическая модель технологической системы нанесения покрытий позволяет на стадии технологической подготовки производства решить ряд оптимизационных задач по проектированию технологических процессов, обеспечивающих получение требуемого, качества и эксплуатационных свойств поверхности деталей.

На основании расчётно-аналитической модели получена обобщённая формула для оценки продолжительности процесса (ВиХМО). В момент времени $\tau = \tau_n$, когда пластическая деформация поверхности, протекающая в процессе ударно-импульсного воздействия свободнотолкающихся инденторов становится предельной для данного материала, т.е. $d = d_{np}$, а активность компонентов системы достигает термодинамической константы равновесия, процесс образования вибрационного химико-механического покрытия завершается.

Выделив τ_n , получим обобщённую формулу для оценки продолжительности процесса, формирование ВиХМП [12]:

$$\tau_n = \tau_0 \exp[(E_a - 10^{-6} V_m (\sigma_3^2/2E) + K_a \sigma_3 (d/D) - \Delta G^\circ)/RT] \quad (7)$$

Анализ природы контактирующих материалов; их физико-химических свойств; особенностей формирования каждого вида покрытий; соответствующих им динамических нагрузок; степени участия металлической основы в образовании покрытия, позволил ВиХМП классифицировать на 3 группы (рис. 1).

Из представленной на рис.1. классификации следует, что одни покрытия формируются путем механического сближения материала покрытия с поверхностью металла и удерживаются силами Ван-дер-Ваальса, другие формируются в условиях химической реакции, а при наличии в граничном слое электростатических сил процесс усложняется с образованием двойного электрического слоя, гидратацией. Однако для всех ВиХМП, независимо от сложности химических процессов, механическая энергия неизменно остается главной активизирующей силой.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

В основу методологического подхода к проведению исследований был положен принцип поэтапного изучения закономерностей формирования ВиХМП «сверху-вниз» и «снизу-вверх». Исследования «сверху-вниз» предусматривали миниатюризацию традиционных микроскопических и микроэлектромеханических исследований на основе усовершенствования методов и процессов, используемых

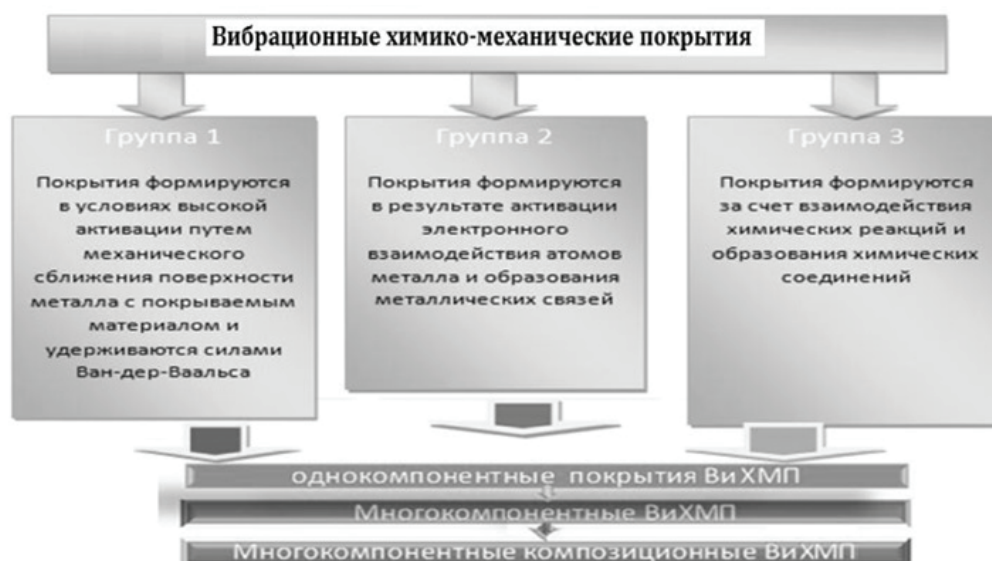


Рис. 1. Классификация вибрационных химико-механических покрытий
Fig. 1. Classification of vibration chemical-mechanical coatings

традиционными технологиями с целью определения основных требований по ГОСТ к покрытиям; исследования «снизу-вверх» проводились для изучения нанопрофиля, структуры, морфологии поверхности покрытия, а также исследования наносимого материала.

Предметом экспериментальных исследований основных классификационных групп ВиХМП являлись: структурно-фазовые превращения на макро и наноуровне, их корреляционная связь и влияние на структуру и функциональные свойства покрытия, влияния режимов и условий нанесения покрытий на характеристики качества и эксплуатационные свойства поверхностного слоя. Проведение экспериментальных исследований и обработка их результатов осуществлялась с использованием современных методик опробованных в экспериментальной практике.

Экспериментальные исследования проводились на виброустановке УВГ 4-10 с объёмом камеры 10 л [9]. В качестве рабочих сред использовались металлические, фарфоровые и стеклянные шары диаметром 2-10 мм. Исследования проводились при различных технологических условиях и режимах вибрации: амплитуда колебаний изменялась от 2 до 5 мм, частота колебаний – от 16 до 33 Гц. Покрытия наносились на образцы, изготовленные из следующих материалов: Ст3, Ст20, Ст40, ВТ 20, АЛ 9.

Вибрационные химико-механические твёрдосмазочные покрытия (ВиХМТП) на основе дисульфида молибдена MoS_2 . Особенность формирования покрытий данной группы заключается в том, что они наносятся на поверхность металла частицами рабочей среды путем внедрения мелкодисперсного сухого порошка, в поверхность

детали. При виброволновом воздействии частицы рабочей среды, наносящие удары по обрабатываемой поверхности, обеспечивают сближение наносимого материала покрытия и поверхности металла в зоне контакта до возникновения сил молекулярного взаимодействия. Установлено, что формирование ВиХМП данной группы во многом зависит от интенсивности процессов, происходящих в зоне непосредственного контакта. Под действием нормальных и тангенциальных сил поверхностный слой металла деформируется, с одновременным внедрением частиц порошка.

В результате многократного ударно-импульсного воздействия частиц рабочей среды на поверхность формируется сравнительно равномерный слой пластически-деформированного активного металла с покрытием. Таким образом, увеличение внутренней энергии поверхностных слоев металла в результате пластической деформации приводит к повышению адсорбционной активности металлических поверхностей, что вытекает из модели формирования ВиХМП рассматриваемой группы, согласно которой первоначальный контакт частиц рабочей среды, покрытых MoS_2 , происходит по вершинам микронеровностей поверхности металла. В местах контакта формируются участки, покрытые MoS_2 . При дальнейшей обработке порошок заполняет впадины микронеровностей, образуя сначала рыхлый слой, который впоследствии уплотняется, и на поверхности получается равномерное покрытие, морфология которого представлена на рис.2.а.

Для оценки качества полученного покрытия на рис.2.б представлено изображение покрытия дисульфида молибдена, нанесенного традиционным методом-кистью, который широко применяется на предприятиях машиностроения и авиастрое-

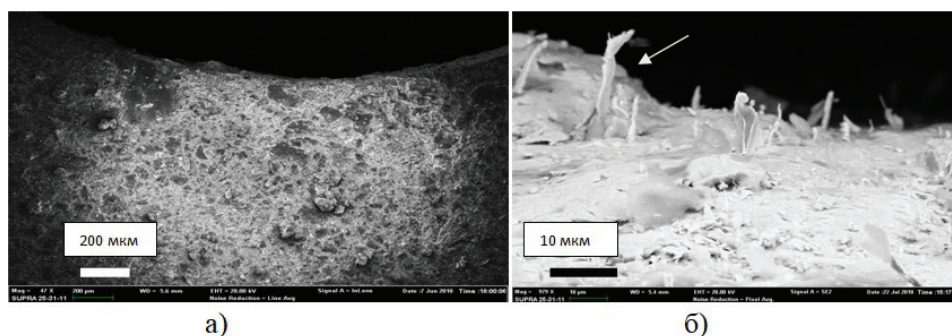


Рис. 2. а - Морфология поверхности пленки ВиХМТП MoS₂, масштаб 200 мкм
б - нанесенного кистью масштаб 10 мкм

Fig. 2. a - surface Morphology of ViCMTC MoS₂ film, 20 μm scale
b - brush applied scale 10 μm

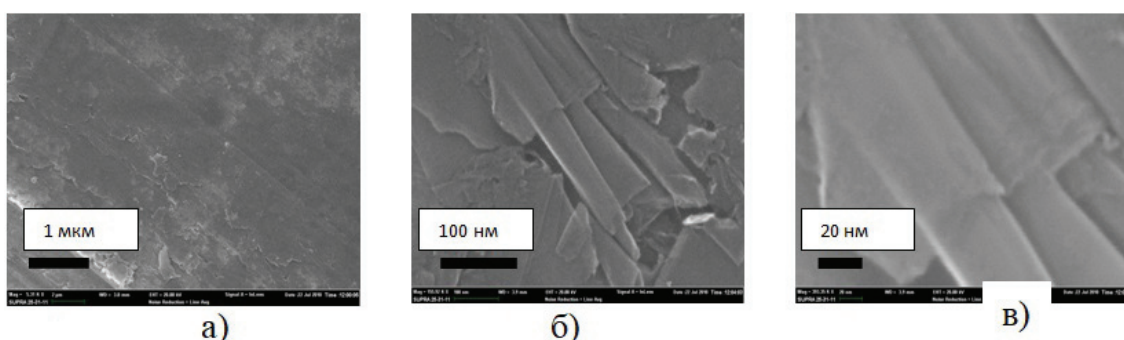


Рис. 3. Поверхность материала с покрытием MoS₂ (разрешение на микро/наноуровне):
а – масштаб 1 мкм, б – масштаб 100 нм, в – масштаб 20 нм

Fig. 3. The surface of coated MoS₂ (micro/nanoscale):
a - 1 μm scale, b - scale 100 nm, v - scale is 20 nm

ния для деталей входящих в пары трения. Сравнительный анализ покрытий позволил выявить недостатки традиционного способа: наличие над поверхностью покрытия возвышающихся пластинок дисульфида молибдена, свидетельствует о недостаточности усилий прилагаемых кистью для формирования уплотненного, равномерного покрытия; дисульфид молибдена не измельчен, что не позволяет обеспечить его внедрение в микро/нано профиль поверхности металла и как следствие высокую адгезионную прочность покрытия.

Исследования ВиХМТП для деталей, работающих в условиях трения данной группы, показали, что адсорбированные частицы покрытия в зоне контакта ориентируются базовыми плоскостями параллельно обрабатываемой поверхности, что видно на рис.3. Такая ориентация частиц характерна для данной группы это предопределяет повышенные антифрикционные свойства поверхности, а следовательно, увеличение ресурса изделий в целом.

Существенное влияние на формирование покрытий оказывают амплитудно-частотные характеристики виброактивации процесса. Установлено, что максимальный рост покрытия наблюдается при амплитуде до 3 мм (рис. 9а). При

обработки с амплитудами более 3 мм толщина покрытия снижается. С увеличением частоты колебаний толщина пленки покрытия возрастает, в связи с увеличением количества микроударов в единицу времени. Активный рост покрытия происходит в пределах 30 минут; далее происходит стабилизация толщины покрытия и его уплотнение. При увеличении времени обработки более 120 мин толщина покрытия незначительно уменьшается вследствие его разрушения.

Внедрение данной технологии позволило увеличить ресурс деталей и надежность работы всего изделия на 15%, а также увеличить производительность и экологичность производства на 10%.

Особый интерес представляли процессы, происходящие на границе раздела «металл-покрытие», для чего приготовление проб (порошка) производили по следующей методике. На образцы из отожженной стали ШХ 15 наносили вибрационное химико-механическое твердосмазочное покрытие (ВиХМТП) MoS₂. Затем, после удаления избытка порошка с поверхности образцов, покрытие очищалось механическим способом, а образовавшийся в процессе обработки поверхностный слой металла снимался. Полученный таким образом порошок,

состоящий из частиц MoS_2 и металла переходной зоны, исследовали разными методами.

Полученные данные показывают, что порошок в основном содержит дисульфид молибдена и материал подложки – α -Fe цементит Fe_3C . В то же время имеются линии, которые свидетельствуют о наличии в исследуемом порошке сульфидов FeS , FeS_2 и окислов железа FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 .

При тяжелых режимах трения на воздухе в зоне контакта в присутствии серосодержащих твердых смазок MoS_2 и WS_2 происходит образование сульфидов (FeS , FeS_2) и окислов железа. Как отмечалось выше, химическое взаимодействие происходит под действием высоких давлений или температур.

На основании проведенных рентгеноструктурных исследований можно предположить, что в данном процессе, благодаря большим контактными давлениями, превышающим предел текучести обрабатываемого материала, и температуре в зоне контакта, происходит химическое взаимодействие порошка MoS_2 с поверхностью детали на границе раздела «металл-покрытие». Образуется химически модифицированный граничный слой, содержащий сульфиды и частично окислы железа.

Установлено, что нанесение покрытия MoS_2 приводит к значительному уменьшению коэффициента трения с 0,24 в исходном состоянии до 0,19 покрытого кистью и до 0,04 при нанесении ВиХМЦП, и, таким образом, обеспечивает повышение износостойкости образца в 7 раз.

Вибрационные химико-механические цинковые покрытия (ВиХМЦП)

Специфика формирования покрытий второй группы заключается в том, что между металлом и раствором в условиях динамической нагрузки, резко повышается активация поверхности металла, ионов, атомов, молекул – всех составляющих, участвующих в образовании покрытия. При этом молекулы и атомы приобретают дополнительную энергию, способствующую пре-

одолению потенциального барьера, влияющего на скорость химических реакций.

Они протекают через несколько стадий, включающих процессы диффузии, адсорбции, химической реакции, разряда и кристаллизации, участвующих в химическом процессе частиц. В процессе виброволнового воздействия повышается энергетический уровень всей системы, что является предпосылкой для получения качественных покрытий. Активация поверхности происходит в результате механического воздействия рабочей среды (например, фарфоровых шаров). В зависимости от используемых режимов обработки, увеличивается активность ионов и молекул раствора. Здесь следует учитывать, что участки поверхности металла с высокой активностью адсорбируют ионы Zn^{++} , которые, разряжаясь, осаждаются в виде цинкового покрытия. Это определяет энергозатраты на химическую составляющую и должно быть учтено при проектировании тех. процесса [1,2,5,10,11].

При формировании покрытия используют порошок цинка ПЦ-2 (рис. 4а) – 50 г/л, и раствор хлорида цинка в количестве 100 г на 1 литр воды. Полученное покрытие имеет свои особенности (рис. 4). Для сравнения на рис. 4б представлен шлиф ВиХМЦП, а на рис. 4в гальванического покрытия полученного в стационарной ванне без применения вибрации. Видна разница в микроструктуре ВиХМЦП и цинкового покрытия, полученного гальваническим методом. На рис. 4в видна резкая граница между покрытием и основным металлом, очевидно, что это негативно влияет на адгезионную прочность сцепления, а следовательно, и коррозионную стойкость.

Для получения наибольшего эффекта и облегчения процесса нанесения ВиХМЦП на детали, рекомендованы следующие технологические режимы: на этапе нанесения покрытия очищенные и промытые детали загружать в герметическую закрывающуюся рабочую камеру с фарфоро-

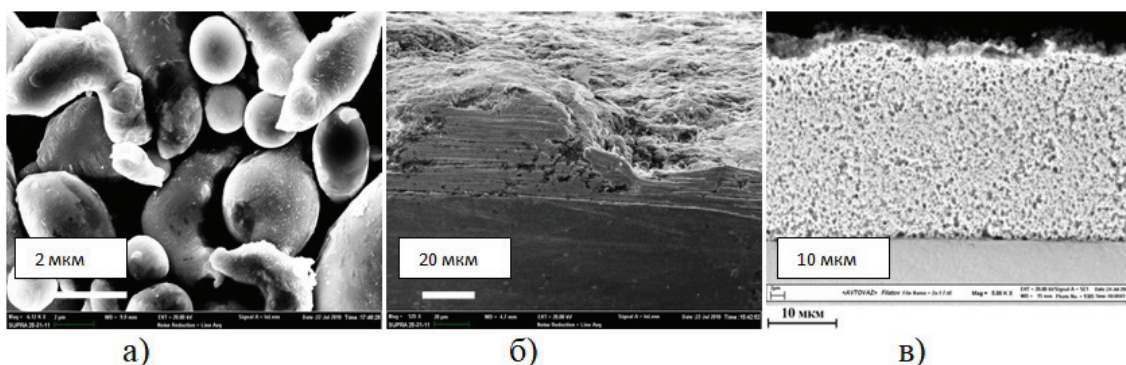


Рис. 4. а - порошок цинка масштаб-2 мкм, б - Шлиф; ВиХМЦП, масштаб - 20 мкм;
в - Шлиф; гальванического цинкового покрытия, масштаб - 10 мкм

Fig.4. a - powder of zinc, b - Cone; ViCMZC, scale 20 μm ; v - Cone; electroplating of zinc coating, scale - 10 μm

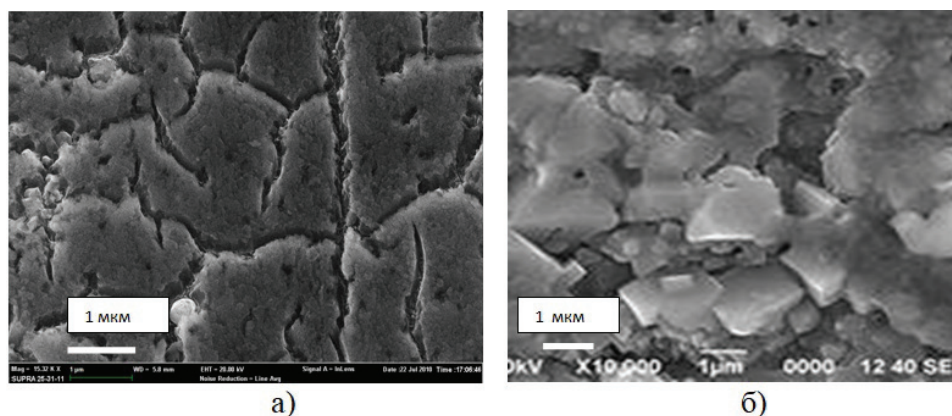


Рис. 5. Вид оксидной пленки, полученной в процессе вибрационного воздействия:
а - сплав алюминия АЛ-9, А = 2,5 мм. Т-20 мин., масштаб - 1 мкм. б - поверхность оксидного покрытия, полученного традиционным Т-20 мин способом. – увеличение масштаб - 1 мкм

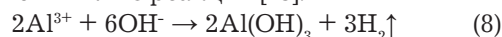
Fig. 5. Type of oxide film obtained in the process of vibration. a - aluminum alloy AL-9, a = 2.5 mm. T-20 min., scale - 1 μm. b - The surface of the oxide coating obtained by the traditional T-20 min method. – increase scale - 1 μm

выми шарами диаметром 5-10 мм. Температура рабочего раствора может колебаться в диапазоне 290-298 К, при низких температурах (273-288К) время нанесения покрытия увеличивается на 15%. Режимы вибрационного воздействия: амплитуда колебаний 3 мм, частота колебаний 25 Гц, время 45-60 мин. После нанесения покрытия детали промывают холодной проточной водой и сушат теплым воздухом при необходимости.

С целью повышения коррозионной стойкости ВиХМЦП детали обрабатывали специальным химическим хроматным раствором состава, г/л: кислота азотная (HNO₃) – 2-5; ангидрид хромовый (CrO₃) – 25-55; натрий сернокислый (Na₂SO₄) – 15-20. Обработку проводили при температуре 288-300К в течение 0,1-0,3 мин. Далее детали промывали в холодной проточной воде, сушили в течение 6 мин при температуре 330К. Вибрационные химико-механические цинковые покрытия получаются почти беспористыми, поэтому хроматную обработку для повышения их ресурса можно не проводить.

Вибрационные химико-механические оксидные покрытия (ВиХМОП) Особенность формирования данной группы покрытий заключается в том, что в результате скольжения частиц рабочей среды относительно поверхности деталей, происходит активация молекул оксидирующего раствора, за счет получения ими дополнительной энергии. Об активации молекул свидетельствует увеличение толщины оксидной пленки, полученной при ВиХМО 4,5-5 мкм, (без ВиХМО 3-3,5 мкм). ВиХМО сообщает ионам дополнительную энергию, необходимую для преодоления увеличивающегося расстояния между металлом и растущей оксидной пленкой. Процесс происходит по следующей схеме, участки поверхности обрабатываемого металла с высокой активностью адсорбируют гидроксил-ион

ОН⁻, взаимодействуют с ним с образованием гидроксида алюминия по реакции [13]:



Эта реакция протекает с выделением водорода, удалению которого способствует вибрирующая среда [13,14,16,18]. Покрытие имеет свою особенность. Для сравнения на (рис.5.) представлена морфология поверхности вибрационного химико-механического оксидного покрытия и оксидного покрытия, полученного в стационарной ванне. Морфология поверхности полученных покрытий имеет разную структуру так на (рис.5.а) видно, что ячейки и поры имеют строгие границы, на (рис.5.б) видно, что расположение ячеек хаотично, разница в размерности значительна присутствуют углубления различной размерности, модификация при такой структуре в частности танином с целью увеличения коррозионной стойкости затруднена.

В результате экспериментальных исследований определены оптимальные условия обеспечивающие получения покрытий данной группы: амплитуда колебаний – 2 мм; частота колебаний – 25 Гц; в качестве рабочей среды выбраны – полиэтиленовые гранулы 1-4 мм; время обработки-20 мин; температура раствора – 290К. При этом установлено, что повышение интенсивности обработки за счет увеличения амплитуды колебаний рабочей камеры выше 2,5 мм не целесообразно, т.к. ведет к разрушению оксидной пленки. Частота колебаний практически не влияет на толщину оксидной пленки.

Детали без подготовки поверхности загружались в вибрационную камеру с рабочей средой (полиэтиленовые шары, оксидирующий раствор) и обрабатывались в течение 20 минут. После холодной и горячей промывки детали сушились на воздухе. Достигался требуемый цвет покрытия, ровный по всей поверхности не требующий допол-

нительной декоративной обработки. Это позволило до 2 раз снизить трудоемкость и обеспечить заданный ресурс работы изделий.

Приводимые примеры свидетельствуют о широких возможностях применения в промышленности комбинированных ВиХМП [19].

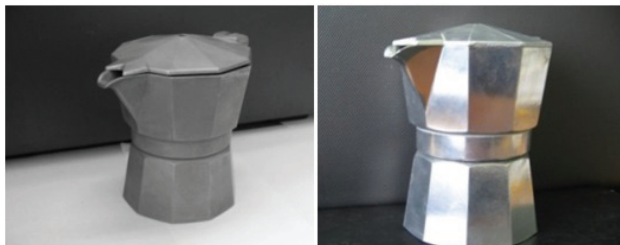


Рис. 6. Образцы деталей с ВиХМОП
Fig.6. Samples of parts with ViCMOS

Подведение итогов

Область использования ВиХМП в различных отраслях народного хозяйства достаточно многогранна и также имеет тенденцию к дальнейшему расширению. Соответственно широк и многообразен диапазон дальнейших изысканий эффективного технологического применения ВиХМП. Исследования в этой области, несомненно, актуальны и перспективны. Они смогут обеспечить эффективное решение многих практических задач.

Универсальность и многоотраслевой характер применения ВиХМП для решения технологических задач перспективно в автомобилестроении и авиационной технике, тракторном и сельскохозяйственном машиностроении, судостроении и производстве бытовой техники, горнодобывающих машин и инстру-

мента и др., т.к. это способствует повышению производительности, качественных показателей деталей и изделий и их эксплуатационных свойств, решению экологических задач предприятий.

Выводы

- Энергетическая модель позволила описывать влияние материала покрытия и условий протекания процесса на кинетику изменения внутренней энергии локальных микрообъемов, модифицированных при формировании покрытия, получаемого в результате взаимодействия с поверхностью металла рабочей среды при активирующем ударно-импульсном воздействии гранул (металлических или неметаллических).

- На основе энергетической модели получена расчетно-аналитическая модель вибрационной технологической системы нанесения покрытий, позволяющая управлять химико-механическим синтезом процесса на стадии технологической подготовки производства, а также решить ряд оптимизационных технологических задач по обеспечению качества и эксплуатационных свойств поверхности деталей.

- Научно обоснованы и решены технические и технологические задачи нанесения ВиХМП на базе разработанной методологии, алгоритма и программы выбора методов и режимов обработки, обеспечивающих требуемые параметры качества покрытия с учетом их функционального назначения с минимальной себестоимостью. Так, для покрытий первой группы получена стоимость до 5 раз ниже аналогов, для второй группы – в 2,5 раза, для третьей – в 2,1 раза.

Литература

1. Бабичев А.П., Иванов В.В., Бурлакова В.Э., Филипчук О.С. Исследование микро/нанопрофиля цинкового покрытия при вибрационной механохимической обработке углеродистых сталей // Упрочняющие технологии и покрытия. 2014. №7. С.46-49.
2. Иванов В.В., Попов С.И., Марченко Ю.В. Использование полимерных рабочих сред для формирования оксидной пленки в условиях виброобработки // Вестник Рыбинской государственной авиационной технологической академии им. П. А. Соловьева. 2018. № 1(44). С. 108-113.
3. Иванов В.В., Селеменев М.Ф., Марченко Ю.В. Формирование вибрационных механохимических твердосмазочных покрытий на основе дисульфида молибдена // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2011. № 2 (286). С. 73-78.

References

1. Babichev A. P., Ivanov V. V., Burlakova E. V., Filipchuk O. S. Investigation of micro/nanoprobes zinc coating under vibration mechano-chemical processing of carbon-rich steels // Hardening technology and coatings. 2014. №7. P. 46-49.
2. Ivanov V. V., Popov S. I., Marchenko Yu. V. polymer production environments for the formation of the oxide film in terms of vibrating processing // Bulletin of Rybinsk state aviation technological Academy. P. A. Solovyov. 2018. № 1 (44). P. 108-113.
3. Ivanov V.V., Selemenov M.F., Marchenko Yu.V. forming a vibrating mechanical hard lubricant coatings based on molybdenum disulphide // Fundamental and applied problems of technics and technology. 2011. № 2 (286). P. 73-78.
4. Ivanov V.V., Popov S.I., Kirichek A.V. Investigation of optimal chemical composition of cast aluminum alloys for vibrational mechanical-

4. Ivanov V.V., Popov S.I., Kirichek A.V. Investigation of optimal chemical composition of cast aluminum alloys for vibrational mechanical-chemical polishing and deposition of protective and decorative coatings // X I International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS 2017): IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, V. 327, 2018. doi:10.1088/1757-899X/327/3/032026. 18-22.
5. Ivanov V.V., Dontsov N.S., Kirichek A.V. Technological features of metallic zinc coatings obtained during mechanochemical synthesis, implemented in conditions of vibro-wave technological systems // XI International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS 2017): IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, V. 327, 2018. doi:10.1088/1757-899X/327/3/032025.
6. Lebedev V. A, Ivanov V.V. and Fedorov V. P. Morphological analysis of galvanized coating applied under vibrowave process system conditions// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 124. 2016. doi:10.1088/1757-899X/124/1/01216.
7. Babichev A., Ivanov V., Pogoelov. The research of technological characteristic of the vibrowave mechanical and chemical oxide coating formation. (Conference Paper) The research of technological characteristic of the vibrowave mechanical and chemical oxide coating formation. 2017; DOI: 10.1051/mateconf/201713201004
8. Ivakhnenko A.A., Storublev M.L., Ivakhnenko A.G. Tolerance Synthesis When in Operation of Process Equipment for Electroplated Coating Application //Procedia Engineering. Vol.150,2016.Pp.742-745. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.097>.
9. Blumenstein V., Mahalov M., Ostanin O. Simulation and Calculation of Residual Stresses in Mining Machines Components.E3S Web of Conferences 41, 03012 (2018) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20184103012> IIIrd International Innovative Mining Symposium <https://www.e3sconferences.org/articles/e3sconf/abs/2018/16/contents/contents.html>.
10. Ivanov V.V., Smolentsev V. P., Portnykh A. I. Technology of combined chemical-mechanical fabrication of durable coatings.MEACS 2017 IOP Publishing. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 327 (2018) 042121 doi:10.1088/1757-899X/327/4/042121
11. Ivanov V., Pogorelov N.P., Selemenev M.F., Sakunov A.A. Research of micro and nano profile surface morphology of vibrational mechanical chemical polishing and deposition of protective and decorative coatings // X I International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS 2017): IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, V. 327, 2018. doi:10.1088/1757-899X/327/3/032026. 18-22.
- 5.Ivanov V.V., Dontsov N.S., Kirichek A.V. Technological features of metallic zinc coatings obtained during mechanochemical synthesis, implemented in conditions of vibro-wave technological systems // XI International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS 2017): IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, V. 327, 2018. doi:10.1088/1757-899X/327/3/032025.
6. Lebedev V. A, Ivanov V.V. and Fedorov V. P. Morphological analysis of galvanized coating applied under vibrowave process system conditions// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 124. 2016. doi:10.1088/1757-899X/124/1/01216.
7. Babichev A., Ivanov V., Pogoelov. The research of technological characteristic of the vibrowave mechanical and chemical oxide coating formation.(Conference Paper) // The research of technological characteristic of the vibrowave mechanical and chemical oxide coating formation. 2017; DOI: 10.1051/mateconf/201713201004
8. Ivakhnenko A.A., Storublev M.L., Ivakhnenko A.G. Tolerance Synthesis When in Operation of Process Equipment for Electroplated Coating Application //Procedia Engineering. Vol.150,2016.Pp.742-745. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.097>.
9. Blumenstein V., Mahalov M., Ostanin O. . Simulation and Calculation of Residual Stresses in Mining Machines Components.E3S Web of Conferences 41, 03012 (2018) <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20184103012> IIIrd International Innovative Mining Symposium <https://www.e3sconferences.org/articles/e3sconf/abs/2018/16/contents/contents.html>.
10. Ivanov V.V., Smolentsev V. P., Portnykh A. I. Technology of combined chemical-mechanical fabrication of durable coatings.MEACS 2017 IOP Publishing. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 327 (2018) 042121 doi:10.1088/1757-899X/327/4/042121
11. Ivanov V., Pogorelov N.P., Selemenev M.F., Sakunov A.A. Research of micro and nano profile surface morphology of vibrational mechanical and chemical zinc coating. MATEC Web of Conferences. Published online: 2018.DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201822601018>

and chemical zinc coating. MATEC Web of Conferences. Published online: 2018. DOI: <https://doi.org/10.1051/mateconf/201822601018>

12. Лебедев В.А., Иванов В.В., Соколов В.Д. и др. Энергетическая модель формирования вибрационных механохимических покрытий. // Наноинженерия, 2013. №5 – С.11-17.

13. Электролитические и химические покрытия / С.Я. Грилихес, К.И. Тихонов. Л.: Химия, 1990.

14. Иванов В.В. Вибрационные механохимические методы нанесения покрытий (цинкование). – Ростов-на-Дону: Издательский центр ДГТУ, 2010. 8,9 п.л.

15. Бабичев А.П., Бабичев И.А. Основы вибрационной технологии. Изд. 2е, перераб. и доп. – Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 2008г. – 694с.

16. Безъязычный В.Ф. Основы технологии машиностроения: учеб. для вузов. М.: Машиностроение, 2013.– 568 с.

17. Витязь П.А. Твердосмазочные покрытия в машиностроении / Витязь П.А., Илющенко Ф.А., Андреев М.А. и др. Минск: Белорусская наука, 2007.

18. Гутман Э.М. Механохимия металлов и защита от коррозии. – М.: Металлургия, 1974.

19. Пат. 2528291 Российская Федерация, МПК-В24В 31/02 (2006.01). Устройство для отделочно-упрочняющей обработки / Г.В. Серга, В.А. Лебедев, В.В. Иванов; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный аграрный университет». – №2013106599/02; заявл. 14.02.2013; опубл. 10.09.2014. Бюл. №25.

12. Lebedev V.A., Ivanov V.V., Sokolov V.D. and others Energy model of formation of vibrational mechanochemical coatings. // Nanoengineering, 2013. №5–P. 11-17.

13. Electrolytic and chemical coating / Griliches S.Y., Tikhonov K.I. L.: Khimiya, 1990.

14. Ivanov V.V. Vibration mechano-chemical coating methods (dip). – Rostov-on-don: DGTU Publishing center, 2010. 8.9 PP.

15. Babichev A.P., Babichev, I.A., fundamentals of vibration technology. Ed. 2nd, Rev. and DOP. – Rostov n/D: Publishing center DGTU, 2008. – 694 p.

16. Bezlyazychny V.F. Fundamentals of engineering technology: studies. for high schools. M.: Mechanical Engineering, 2013.- 568 p.

17. Vityaz P. A. firm lubricant coverings in engineering / Vityaz' P. A., Ilyushchenko A. F., Andreev M. A. et al., Minsk: Belorusskaya Nauka, 2007.

18. E. M. Gutman, Mechanochemistry of metals and corrosion protection. – M.: Metallurgy, 1974.

19. Pat. 2528291 Russian Federation, IPC B24V 31/02 (2006.01). Device for finishing and strengthening processing / G. V. Serga, V. A. Lebedev, V. V. Ivanov; applicant and patent holder of fsbei HPE "Kuban state agrarian University". No 2013106599/02; Appl. 14.02.2013; publ. 10.09.2014. Bul. № 25.

Сведения об авторах

Иванов Владимир Витальевич, доктор технических наук, доцент. каф. «ЭТСиЛ» «ДГТУ» 344000 г.Ростов-на-Дону. пл.Гагарина 1; тел. 8-928-13-90-231. E-mail: vivanov_dstu@mail.ru.

Смоленцев Владислав Павлович, доктор технических наук, профессор каф. «ТМ» (ВГТУ); tel. 8-903-655-99-70

Лебедев Валерий Александрович, кандидат технических наук, профессор каф. «ТМ» «ДГТУ».

Information about authors

Ivanov Vladimir Vitalievich, doctor of technical Sciences, associate Professor Don state technical University " DSTU"; tel. 8-928-13-90-231 E-mail: vivanov_dstu@mail.ru

Smolensev Vladislav Pavlovich, doctor of technical Sciences, Professor. CFR. "TM" (VSTU); tel. 8-903-655-99-70 E-mail: smolentsev.rabota@gmail.com

Lebedev Valeriy Aleksandrovich, candidate of technical Sciences, Professor."TM" "DSTU"; тел. 8- 951-53-95-159; E-mail: va.lebidev@yandex.ru

Для цитирования

В. В. Иванов, В.П.Смоленцев, В.А.Лебедев. Химико-механические основы нанесения покрытий в вибрационных технологических системах // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 2. С. 49-58.

For citation

V.V. Ivanov, V.P. Smolentsev, V.A. Lebedev. Chemicomechanical Methods of Plating in the Vibration-based Process // Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 2. P. 49-58.

УДК 621.793

Применение золь-гель метода для нанесения оксидно-алюминиевого покрытия на низколегированную сталь

© Е.П. Гришина^{1,2}, Н.О. Кудрякова¹, Л.М. Раменская¹

¹ Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
153045, Иваново, ул. Академическая, 1

² Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
153040, Иваново, пр. Строителей, 33; Тел. 8(4932)351679, e-mail: epg@isc-ras.ru

Ключевые слова: покрытие, оксид алюминия, золь-гель метод, сталь низколегированная, коррозионная стойкость

Метод Йолдаса был применен для получения оксидно-алюминиевого покрытия на низколегированной стали 08кп. Гидрозоль бемита получали путем гидролитической поликонденсации изопророксида алюминия (АИПО) в присутствии фосфорной и азотной кислот при соотношении компонентов АИПО:Н₂О:кислота=1:100:0.15. Определены размеры частиц бемита, дзета-потенциал и водородный показатель полученных систем (таблица). Термофиксацию пленки и процесс перехода бемита в гамма оксид алюминия проводили при постепенном (10°С мин⁻¹) нагреве образцов в атмосфере воздуха до температуры 500°С, выдерживали при этой температуре в течение 1ч. Установлено, что нанесенное покрытие препятствует образованию термических оксидов железа при отжиге (рис. 2) и может быть использовано для защиты стали от высокотемпературной коррозии в воздушной атмосфере.

Проведен мониторинг коррозионного поведения стали 08кп в процессе нанесения покрытий без применения пептизатора и с пептизаторами различной химической природы (рис. 1). Установлена низкая коррозионная стойкость стали в полученных золях бемита вне зависимости от рН коллоидной системы.

Методы сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии были применены для визуализации морфологических особенностей полученных покрытий. Наилучшее равномерное однослойное покрытие толщиной до 0.4-0.5 мкм получено с применением пептизатора - азотной кислоты (рис. 2, 3).

С помощью электрохимических методов исследования (потенциометрия, вольтамперометрия, электрохимическая импедансная спектроскопия) проведена оценка эффективности антикоррозионной защиты стали в естественно аэрированном 3.5 %-ном растворе хлорида натрия при 25°С. Показано, что беспористые покрытия хорошего качества могут быть получены с применением гидрозолей бемита, пептизированных азотной кислотой. При этом стационарный потенциал стали смещается в положительную сторону более чем на 0.5 В, а потенциал анодно-анионной активации – более чем на 1.5 В. Такая пленка характеризуется поведением на переменном токе, близким к емкостному, модуль импеданса на низких (10⁻² Гц) частотах имеет порядок величины 10⁶ Ом см².

Application of sol-gel method for the formation of alumina coating on low-alloyed steel

© E.P. Grishina^{1,2}, N.O. Kudryakova¹, L.M. Ramenskaya¹

¹ G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the RAS,
153045, Ivanovo, Akademicheskaya st., 1

² Ivanovo Fire and Rescue Academy of the SFS of the Ministry of the Russian Federation
for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters,
153040, Ivanovo, pr. Stroiteley, 33

Keywords: coating, aluminum oxide, sol-gel method, low alloy steel, corrosion resistance

The Yoldas method was used to obtain an aluminum oxide coating on low-alloyed steel 08kp. Boehmite hydrosol was obtained by hydrolytic polycondensation of aluminum isopropoxide (AIPO) in the presence of phosphoric and nitric acids with the ratio of AIPO:H₂O:acid = 1:100:0.15. The values of sizes of boehmite particles, zeta-potential and hydrogen index of the obtained systems were determined (Table). The thermal fixation of the film and the process of transition of boehmite to gamma alumina were carried out at a gradual (10° C min⁻¹) heating of the samples in air to a temperature of 500° C, and then kept at this temperature for 1 hour. It was found that the applied coating prevents the formation of thermal iron oxides during annealing (Fig. 2) and can be used to protect steel from high-temperature corrosion in an air atmosphere.

The corrosion behavior of 08kp steel was monitored during the coating process without the use of a peptizing agent and in the presence of peptizer of various chemical natures (Fig. 1). It was found that in the resulting boehmite sols, regardless of the pH of the colloidal system, the steel has low corrosion resistance.

Scanning electron and atomic force microscopy methods were used to visualize the morphological features of the obtained coatings. The best uniform monolayer coating with a thickness of up to 0.4–0.5 μm was obtained using the nitric acid peptizer (Fig. 2, 3).

Evaluation of the effectiveness of corrosion protection of steel in a naturally aerated 3.5% sodium chloride solution at 25°C was carried out using electrochemical methods such as potentiometry, voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy. It is shown that good quality non-porous coatings can be obtained using boehmite hydrosols, peptized with nitric acid. In this case the stationary potential of the steel is shifted in the positive direction by more than 0.5 V, and the anodic-anionic activation potential is more than 1.5 V. Such a film is characterized by the behavior of an alternating current close to capacitive, the impedance modulus at low (10⁻² Hz) frequencies is about 106 Ohm cm².

Введение

В ряду методов «пассивной» защиты от коррозии, связанных с изолированием поверхности металла от коррозионной среды с помощью покрытий различной природы (неорганические, органические, композитные), достойное место приобретает золь-гель метод нанесения металлоксидных и композитных покрытий, обладающих ярко выраженными защитными свойствами [1–4].

Многочисленные исследования последних лет показывают, что золь-гель метод, основанный на регулируемой гидролитической поликонденсации органических, либо неорганических соединений металлов и/или кремния, открывает широкие

перспективы получения наноразмерных материалов и покрытий, обладающих уникальными функциональными свойствами, определяемыми как размерами и формой синтезируемых частиц, так и их химическим составом. Одним из важнейших направлений применения золь-гель метода является формирование на различных субстратах тонких функциональных покрытий, применение которых обосновано при создании фотогальванических ячеек и фотокатализа, каталитических, сенсорных, сепарационных и фильтрационных систем, коррозионностойких покрытий на металлах, огнестойких текстильных волокон и материалов и др. [1–9].

Существенным преимуществом золь-гель метода нанесения покрытий является его экологическая чистота и высокий потенциал для замены токсичных предварительных обработок и покрытий, которые традиционно используются для повышения коррозионной стойкости металлов. Среди металлоксидных покрытий наибольший интерес представляют покрытия Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 , а также комбинированные $SiO_2-Al_2O_3$ – покрытия, которые существенно повышают коррозионную стойкость сталей, увеличивая срок службы машин и конструкций. Особое место отводится оксиду алюминия, так как это химическое соединение обладает высокой химико-термической стойкостью, электроизоляционными свойствами и идеально подходит для защитных покрытий.

Для получения золь-гель системы широко применяется т.н. процесс Йолдаса (Yoldas procedure [10]), основанный на получении золей путем гидролитической поликонденсации алкоксидов металлов с участием регуляторов скорости процесса (катализаторов/пептизаторов) – кислот или щелочей [10, 11]. Многие исследователи отмечают, что даже при одностадийном нанесении покрытий их толщина может варьироваться от нескольких десятков нанометров до нескольких десятков микрометров и зависит от состава золя, условий осаждения, применяемой термической обработки.

Исследования в области получения покрытий золь-гель методом показывают, что свойства формирующейся пленки имеют высокую чувствительность к составу реакционной среды и способу нанесения. Кроме того, необходимо учитывать возможность и особенности химического взаимодействия субстрата и компонентов, составляющих золь-гель систему, что также может существенно влиять на кинетику процесса формирования и химический состав покрытия. В настоящее время происходит накопление экспериментальных данных фундаментального и прикладного характера, которые применяются для создания промышленной технологии антикоррозионных золь-гель покрытий. В данной работе рассмотрены особенности нанесения Al_2O_3 – покрытий на поверхность низколегированной стали с применением неорганических кислот (азотной и фосфорной) в качестве пептизатора и проведена оценка антикоррозионных свойств покрытий электрохимическими методами.

Методика эксперимента

1. Объекты исследования и нанесение покрытия

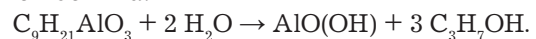
Оксидно-алюминиевое покрытие наносили на образцы стали 08кп (ламель, состав, масс. %: Fe

~98%, С 0.05-0.11, Si до 0.03, Р до 0.035, As до 0.08, S до 0.04, Mn 0.25-0.5, Ni до 0.25, Cr до 0.1, до 0.25)

Процесс нанесения/получения покрытия включал несколько последовательных стадий:

- обезжиривание металла в щелочном растворе при температуре 80-90°C;
- промывка теплой проточной, затем дистиллированной водой;
- сушка на воздухе в сушильном шкафу при температуре 70°C;
- погружение металла в гидрозоль бемита $AlO(OH)$ при температуре $23 \pm 1^\circ C$ и выдержка в нем, извлечение со скоростью 40 мм мин⁻¹;
- сушка образца со слоем гидрозоля при температуре $23 \pm 1^\circ C$;
- термофиксация слоя при температуре 500°C в атмосфере воздуха в течение 1 ч. При термообработке слой бемита $AlO(OH)$ преобразуется в $\gamma-Al_2O_3$ [4, 12, 13].

Дисперсию бемита готовили в соответствии с процедурой Йолдаса [10]. Изопропоксид алюминия (АИПО, Acros organics, 98%) растворяли в горячей (85-90°C) дистиллированной воде при непрерывном перемешивании. В реакционном сосуде протекала реакция гидролиза АИПО с образованием бемита:



Пептизацию полученных частиц проводили при температуре 85-90°C в течение примерно 24 ч с применением минеральных кислот (х.ч) – азотной и фосфорной [14, 15].

2. Методы исследования свойств покрытий

Морфологию полученных Al_2O_3 покрытий изучали методами электронной сканирующей микроскопии (SEM, сканирующий электронный микроскоп Vega 3 SBH, Tescan, Чехия) и атомно-силовой микроскопии (AFM, сканирующий атомно-силовой микроскоп SOLVER 47 PRO, «NT-MDT», Россия).

Антикоррозионные свойства полученных покрытий тестировали в 3.5 %-ном водном растворе NaCl [13] с применением электрохимических методов исследования – потенциометрии и вольтамперометрии (электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, контурный электрод – Pt; импульсный потенциостат PI 50-Pro-3 с автоматической регистрацией данных и программным обеспечением PS Pack2, ООО «Элинс», Россия), а также электрохимической импедансной спектроскопии (противоэлектрод – Pt/Pt-чернь, диапазон частот переменного тока $10^{-2} - 10^6$ Гц, анализатор импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A, программное обеспечение ZPlot и ZView2; «Solartron Analytical»,

Великобритания). Испытания проводили при температуре 25°C.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Особенности водных дисперсий бемита и получения покрытий. При обсуждении результатов эксперимента мы уделим внимание особенностям полученных коллоидных систем, так как их свойства определяют качество получаемых покрытий. Некоторые физико-химические параметры приготовленных водных дисперсий бемита для оптимального молярного соотношения компонентов АИПО:H₂O: кислота (К) приведены в таблице. Следует отметить, что лишь в коллоидной системе с применением азотной кислоты в качестве пептизатора достаточно быстро (в течение ~1 ч) наблюдался золь-гель переход с образованием полупрозрачного геля. В отсутствие пептизатора, либо с применением фосфорной кислоты в коллоидной системе происходит агрегация частиц до уровня средней дисперсности, что связано с малым значением дзета потенциала частиц бемита и солеобразованием (при применении фосфорной кислоты). В этом случае наблюдается седиментационная неустойчивость относительно разбавленных коллоидных систем, однако уже при двукратном уменьшении объема раствора их устойчивость существенно возросла.

Полученные коллоидные системы, как следует из данных, представленных в таблице, различаются по значению водородного показателя (рН), что, несомненно, отразится на коррозионном поведении стали в этих растворах в процессе нанесения слоя бемита. На рис. 1 показано изменение коррозионного потенциала образцов в зависимости от времени выдержки в рабочей среде. Очевидно ингибирующее действие фосфат- и гидроксил- ионов, приводящее к облагораживанию потенциала металла, и активирующее коррозию воздействие азотной кислоты. В коллоидной

системе, содержащей азотную кислоту, коррозионный процесс развивается достаточно быстро, и продукты коррозии (нерастворимые соединения Fe(III)) визуальным образом определяются на поверхности образца уже через 5 мин выдержки в рабочем растворе. Довольно неожиданным оказался тот факт, что при незначительном относительно оптимального значения увеличении содержания HNO₃ в растворе коррозия стали развивается мгновенно, образец покрывается видимым слоем продуктов коррозии сразу же после погружения в дисперсию, что негативно влияет на структуру получаемого покрытия (рис. 2е). Несмотря на то, что в некоторых исследованиях золь-гель процесса нанесения керамических (металлоксидных) покрытий на металлы предлагается длительная выдержка (до 3х часов) в таких растворах для создания переходного слоя [16], в данном случае, вследствие очевидного существенного ухудшения морфологии покрытия, мы ограничили время взаимодействия металла с рабочей средой (≤5 мин).

Другой важный этап получения качественного Al₂O₃ – покрытия – сушка бемит-содержащего слоя после его нанесения на поверхность стали. Было отмечено, что вне зависимости от значения рН коллоидной системы невозможно избежать коррозии покрываемого металла под влажным слоем бемита, если сушку осуществлять на воздухе при комнатной или повышенной температуре. Поэтому, с целью снижения интенсивности воздействия двух основных факторов коррозии стали на данной стадии получения покрытия – высокой кислотности слоя (при использовании HNO₃) и кислорода воздуха, было предложено осуществлять высушивание слоя бемита на стальном субстрате в воздушно-аммиачной атмосфере. В этом случае признаки коррозии субстрата отсутствовали.

Термофиксация покрытия проводилась при температуре 500°C в атмосфере воздуха. Следует отметить, что при загрузке образцов в нагре-

Таблица. Характеристика полученных коллоидных растворов бемита
Table. Characteristics of the obtained colloidal solutions of boehmite

Кислота-пептизатор Acid-peptizer	Молярное соотношение АИПО:H ₂ O:К Molar ratio	Размер частиц*, нм Particles size	Дзета-потенциал*, мВ Zeta-potential, mV	рН**
-	1:100:0	230-260	0.4-0.5	8
HNO ₃	1:100:0.15	20-40	6-7	3
H ₃ PO ₄	1:100:0.15	150-300	-(5-8)	6

* Измерено с помощью анализатора размера частиц и дзета-потенциала Zetasizer Nano (Malvern Instruments Ltd., Великобритания)

* Measured using a Zetasizer Nano particle size and zeta potential analyzer (Malvern Instruments Ltd., UK)

** Измерено с помощью рН метра Kellymeter pH-009(I) (Kelly Union Electronics, Гонконг)

** Measured with a Kellymeter pH-009 (I) pH meter (Kelly Union Electronics, Hong Kong)

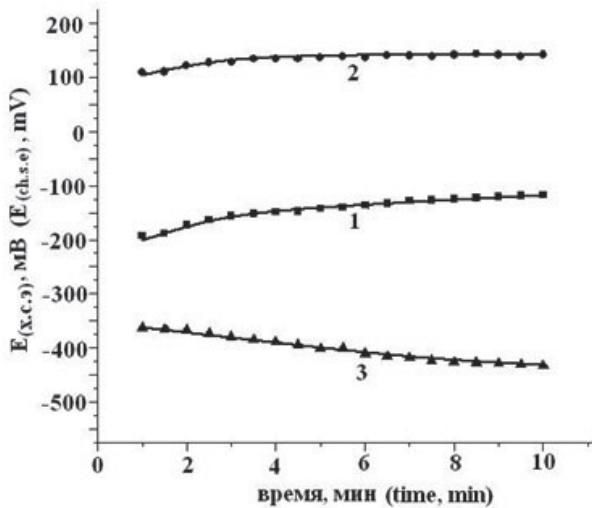


Рис. 1. Изменение потенциала стали 08кп в процессе нанесения бемит-содержащего слоя в присутствии пептизатора/катализатора гидролитической поликонденсации АИПО: 1. — без пептизатора, 2. — с H₃PO₄, 3. — с HNO₃. Молярное соотношение АИПО:H₂O:K=1:100:0.15. температура 23±1°C.

Fig. 1. Changes in the potential of steel 08kp during the deposition of a boehmit-containing layer in the presence of the AlPO hydrolysis polycondensation peptizer/catalyst: 1. - without peptizer, 2. - with H₃PO₄, 3. - with HNO₃. The molar ratio of AlPO: H₂O: K = 1: 100: 0.15. Temperature 23±1°C

тую до указанной температуры печь, покрытие растрескивалось и отслаивалось, но применение режима постепенного нагрева образцов с печью со скоростью 10°C мин⁻¹ позволяет устранить эти дефекты.

Морфология Al₂O₃ – покрытий. На рис. 2 приведены SEM –изображения полученных покрытий в сопоставлении с исходной (рис. 2а) и термообработанной (рис. 2б) поверхностью стали 08кп. Во время отжига на воздухе сталь покрывается термическим оксидом. Внешний вид полученных Al₂O₃ – покрытий зависит от размера частиц бемита, сформированных при гидролизе АИПО, и может частично (рис. 2в,г) или полностью (рис. 2д) предотвращать образование термического оксида при отжиге благодаря формированию изолирующего слоя оксида алюминия, препятствующего проникновению кислорода воздуха к поверхности металла. Также очевидно, что в случае нанесения слоя, состоящего из наноразмерных (20-40 нм) частиц бемита, в процессе его термофиксации формируется равномерное сплошное покрытие (толщина 0.4–0.5 мкм), полностью экранирующее поверхность металла. Однако если азотной кислоты при получении гидрозоля бемита взято больше оптимального значения, образуется рыхлая пленка (рис. 2е) с низкими защитными свойствами. Различие в структуре покрытий, полученных

как без пептизатора, так и с применением пептизирующих добавок, также видно на АФМ-изображениях покрытий (рис. 3).

Оценка качества Al₂O₃ –покрытий на основании коррозионно-электрохимического поведения стали 08кп. Электрохимические методы применяются для оценки качества покрытий, полученных золь-гель методом [17]. Для сопоставительного тестирования на сопротивление коррозии в естественно азрированном 3.5 %-ном растворе хлорида натрия были взяты образцы стали без покрытия (1), а также с покрытием, полученным без применения пептизатора (2) и с использованием HNO₃ (3) в качестве пептизирующей добавки. Стационарные потенциалы (E_{ст.}) стали имеют значения -330±5 мВ, -325±20 мВ и 255±15 мВ для образцов 1, 2 и 3 соответственно. Как и данные SEM, измерения E_{ст.} показывают, что покрытие на образцах 2 группы имеет сквозные поры, а на образцах 3 группы сформировано беспористое покрытие (E_{ст.} образцов сместился в положительном направлении более чем на 500 мВ).

Анализ анодных поляризационных кривых (рис. 4а) показывает, что пористый слой Al₂O₃ лишь незначительно увеличивает перенапряжение анодного процесса (рис. 4а, кривая 2), вместе с тем, однородное Al₂O₃ – покрытие создает эффективный физический барьер, предотвращающий контакт металла с коррозионной средой, что выражается в смещении потенциала анодно-анионной активации в положительную сторону более, чем на 1.5 В (рис. 4а, кривая 3). Кроме того, как следует из коррозионных диаграмм стали 08кп (рис. 4б), изменяется механизм анодного и катодного процессов (изменяется форма и наклон поляризационных кривых) и очень существенно снижается ток коррозии j_{кор.}

Метод электрохимической импедансной спектроскопии также был применен для сравнительной оценки защитных свойств полученных покрытий. Измерения проводили при потенциале разомкнутой цепи на переменном токе в диапазоне частот от 10⁻² до 10⁶ Гц. На рис. 5 приведены диаграммы Найквиста и Боде для трех исследованных электродов: с исходной поверхностью (1), с Al₂O₃ –покрытием, полученным без применения пептизатора (2) и с применением азотной кислоты в качестве пептизирующей добавки (3).

Для описания полученных данных были применены эквивалентные электрические цепи (ЭЭЦ), представленные на рис. 6 [13,18]. Схема (а) обычно применяется для оценки и мониторинга защитных свойств непроводящих покрытий, имеющих сквозные поры (система с двумя постоянными времени RC-цепи, применялась в данном случае для образцов групп 1 и 2). Схема (б) описы-

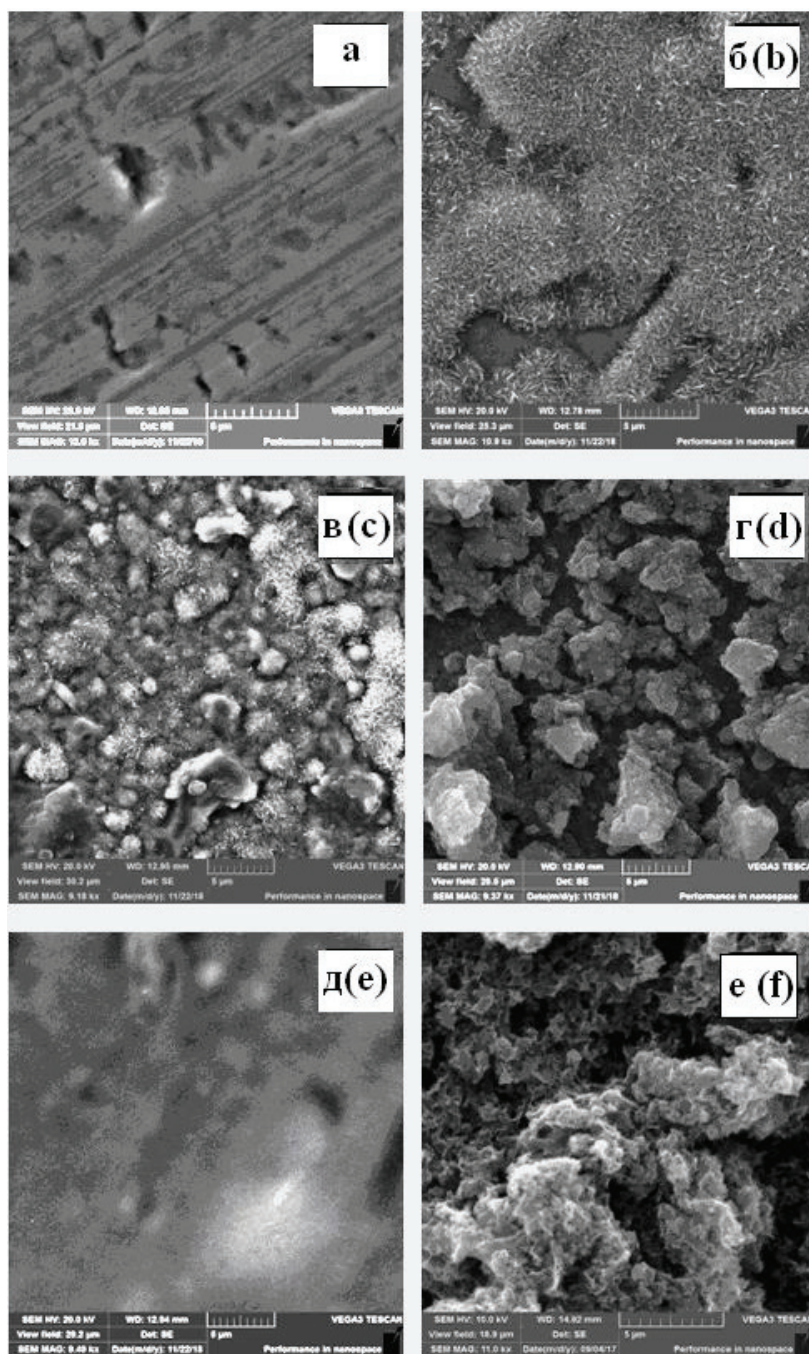


Рис. 1. SEM-изображения поверхности стали 08кп: а. – в исходном состоянии, б. – после отжига, в. – с Al_2O_3 – покрытием (без пептизатора), г. – с Al_2O_3 – покрытием (H_3PO_4), д. – с Al_2O_3 – покрытием (HNO_3 , оптимальная концентрация), е. – с Al_2O_3 – покрытием (HNO_3 , трехкратное превышение оптимальной концентрации)

Fig. 2. SEM images of 08kp steel surface: а. - in the initial state, б. - after annealing, в. - with Al_2O_3 - coating (without peptizer), д. - with Al_2O_3 - coating (H_3PO_4), е. - with Al_2O_3 - coating (HNO_3 , optimal concentration), ф. - with Al_2O_3 - coating (HNO_3 , threefold excess of the optimum concentration)

вает переменнотокковое поведение емкостных (диэлектрических) покрытий и применялась для оценки защитных свойств пленок Al_2O_3 , полученных с применением HNO_3 в качестве пептизатора золя бемита. Эта пленка показывает поведение, близкое к чисто емкостному до момента нарушения целостности покрытия и появления в нем ионпро-

водящих каналов (пор), устанавливающих контакт металла с коррозионной средой. В этих ЭЭЦ: R_{el} – сопротивление электролита между исследуемым и вспомогательным электродами, CPE – элемент постоянной фазы, отражающий неидеальную емкость покрытия (слоя продуктов коррозии в случае образца 1), R_{po} – сопротивление электролита в

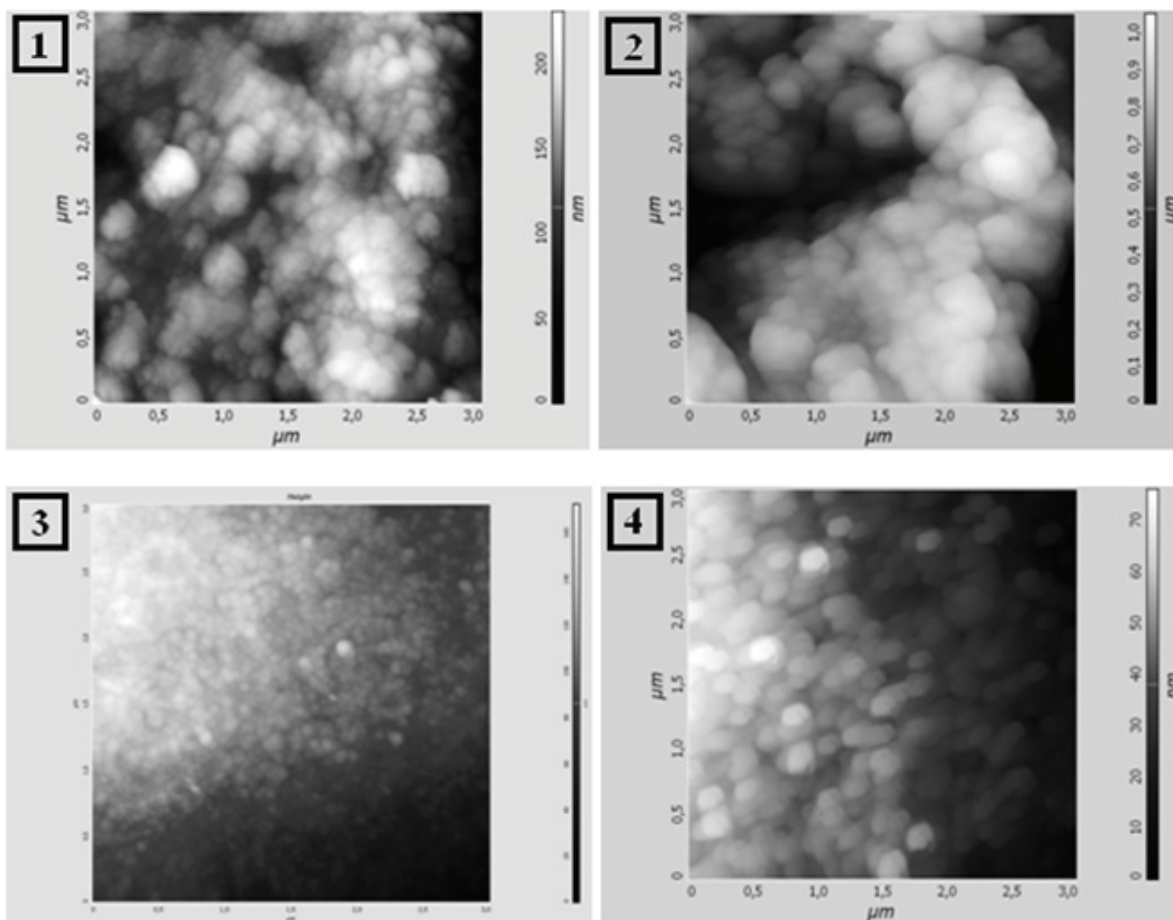


Рис. 3. AFM – изображения Al_2O_3 –покрытий, полученных: 1. – без применения пептизатора, 2. – с применением фосфорной кислоты, 3. и 4. – с применением азотной кислоты в качестве пептизатора (время выдержки в рабочем растворе 3 и 5 мин соответственно)

Fig. 3. AFM - images of Al_2O_3 –coatings obtained: 1. - without the use of a peptizer, 2. - with the use of phosphoric acid, 3. and 4. - with the use of nitric acid as a peptizer (exposure time in the working solution of 3 and 5 minutes, respectively)

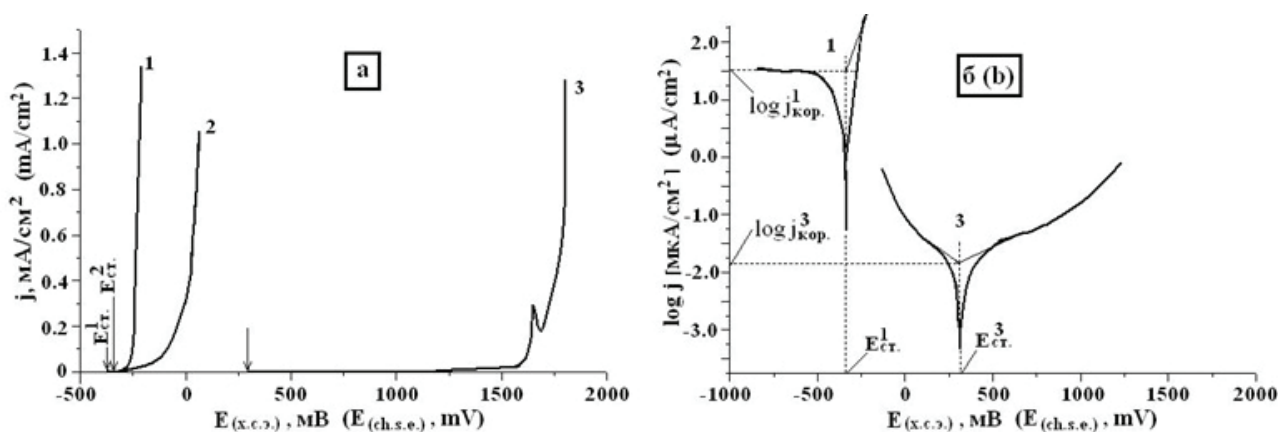


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые (а) и коррозионные диаграммы (б) стали 08кп без покрытия (1) и с оксидно-алюминиевым покрытием, полученным золь-гель методом без пептизатора (2) и с применением азотной кислоты (3) в качестве пептизатора. 3.5 %-ный раствор NaCl. Скорость развертки потенциала 1 мВ с^{-1} , температура 25°C

Fig. 4. Anodic polarization curves (a) and corrosion diagrams (b) of 08kp steel without coating (1) and with an aluminum-aluminum coating obtained by the sol-gel method without a peptizer (2) and using nitric acid (3) as a peptizer. 3.5% NaCl solution. Potential sweep rate 1 mV s^{-1} , temperature 25°C

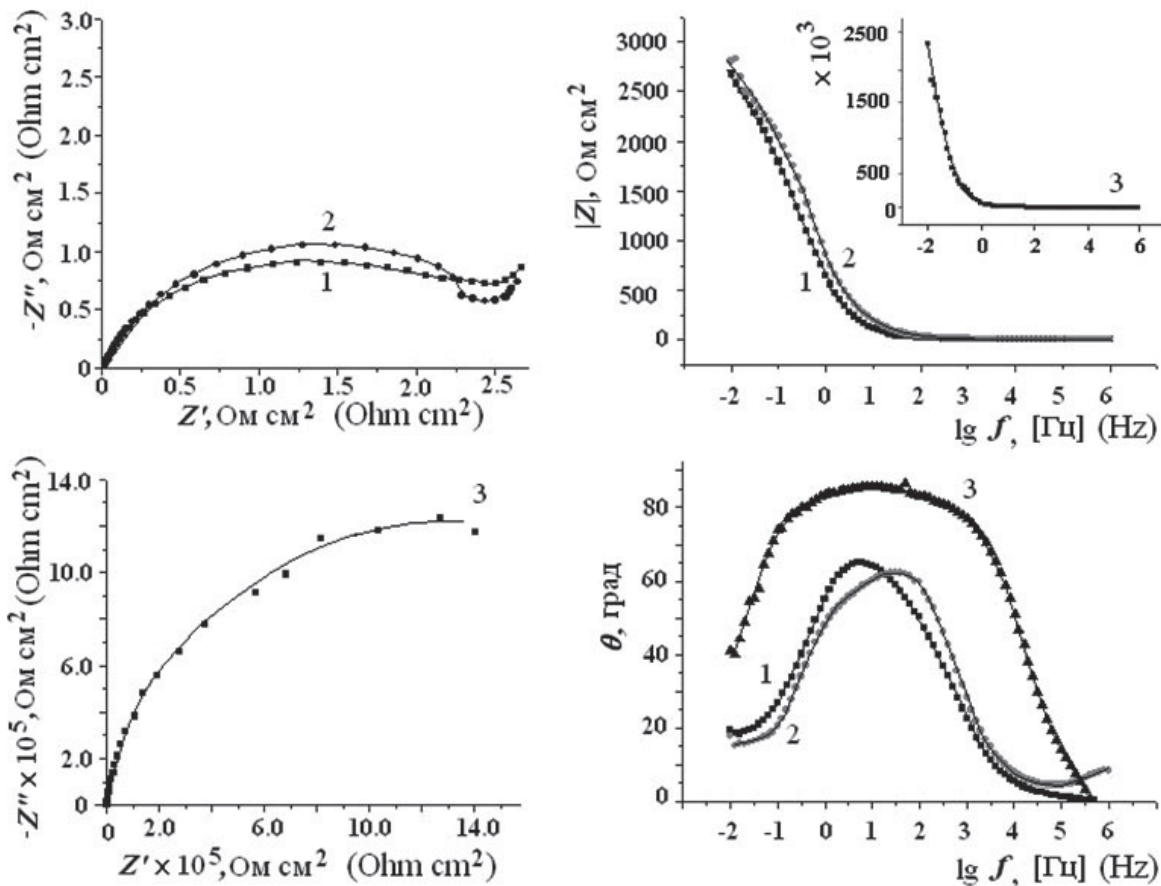


Рис. 5. Диаграммы Найквиста (слева) и диаграммы Бодэ (справа) для стали 08кп без покрытия (1) и с Al_2O_3 – покрытием, полученным без применения пептизатора (2) и с применением HNO_3 (3), в 3.5.% NaCl (1 ч) при 25°C (точки – эксперимент, линия – результат обработки в соответствии с моделью ЭЭЦ)

Fig. 5. Nyquist diagrams (left) and Bode diagrams (right) for 08kp uncoated steel (1) and with Al_2O_3 - a coating without using a peptizer (2) and using HNO_3 (3) in 3.5.% NaCl (1 h) at 25°C (the points are the experiment, the line is the result of processing in accordance with the EEC model)

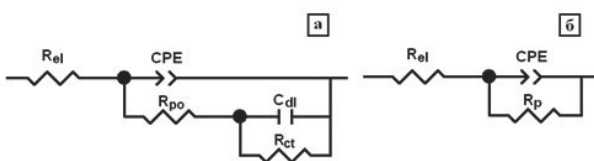


Рис. 6. Эквивалентные электрические цепи стали 08кп в 3.5 % NaCl: а. – с пористым покрытием, б. – с покрытием барьерного типа

Fig. 6. Equivalent electrical circuits of steel 08kp in 3.5% NaCl: a. - with a porous coating, b. - with a barrier-type

coating
порах покрытия (слоя), C_{dl} и R_{ct} – соответственно емкость двойного электрического слоя и сопротивление переноса заряда корродирующего металла, R_p – резистивный компонент покрытия.

Расчет параметров ЭЭЦ показал, что они имеют значения одного порядка для образцов (1) и (2). Вместе с тем, по сравнению с ними, величина CPE_p для образца (3) на 2 порядка ниже, и незначительно изменяется при экспозиции стали в кор-

розионной среде в течение часа от 2.8 до 3.1 мкФ $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$. Значения R_p образца с беспористым покрытием очень высоки, но медленно снижаются с 2.9×10^6 до 2.7×10^6 Ом см^2 в течение часа. Появление ионпроводящих каналов в этом покрытии было зафиксировано после 2.5 ч экспозиции образца в растворе хлорида натрия.

Заключение

Исследования, проведенные в данной работе, показали, что нанесение оксидноалюминиевого покрытия на поверхность низколегированной стали 08кп золь-гель методом может существенно повысить ее коррозионную стойкость как к высокотемпературной коррозии в атмосфере воздуха, так и к электрохимической коррозии в растворах электролитов за счет формирования беспористого барьерного слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при термическом разложении бемита.

Установлено, что антикоррозионные свойства получаемого покрытия зависят от степени дисперсности частиц бемита и условий дегидратации нанесенного слоя.

Процесс получения покрытия отличается экологической чистотой и может иметь различные варианты нанесения на металл функционального слоя – погружение в коллоидный раствор (гидрозоль бемита) или распыление по поверхности, после золь-гель перехода – нанесение геля кистью.

Литература

1. Guglielmi. M. Sol-Gel Coatings on Metals // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1997. V. 8, P. 443-449.
2. Nofz. M. Alumina Thin Films. // Handbook of Sol-Gel Science and Technology, 2018. P. 765-808
3. Dervin S., Pillai S.C. An Introduction to Sol-Gel Processing for Aerogels // Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications. 2017. P.1-22
4. Wang D., Bierwagen G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection // Progress in Organic Coatings. 2009. V. 64, P. 327-338.
5. Agafonov A.V., Vinogradov A.V. Sol-gel synthesis, preparation and characterization of photoactive TiO₂ with ultrasound treatment // Journal of sol-gel science and technology. 2009. V. 49, № 2. P. 180-185.
6. Stepko A.A., Chainikova A.S., Vinokurov E.G., Orlova L.A. Carbon nanotube-doped composite sol-gel coatings for float glass // Inorganic Materials. 2016. V. 52, № 2. P. 207-212.
7. 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.
8. Su C., Hong B.-Y., Tseng C.-M. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide // Catalysis Today. 2004. V.96, № 3, P. 119-126.
9. Pandey M., Mishra P., Saha D., Sengupta K., Jainm K., Islam S.S. Nanoporous alumina (c- and a-phase) gel cast thick film for the development of trace moisture sensor // J Sol-Gel Sci. Technol. 2013. № 68. P. 317-323.
10. Yoldas B.E. Alumina sol preparation from alkoxides // Ceram Soc. 1975. V. 54, P. 289-290.
11. Максимов А.И., Мошников В.А., Таиров Ю.М., Шилова О.А. Основы золь-гель технологии нанокompозитов // СПб.: ООО «Техноме-диа», Изд-во «Элмор», 2008. 255 с.

Благодарности

Электрохимическая импедансная спектроскопия и определение размера частиц и дзета-потенциала проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Администрации Ивановской области в рамках научного проекта № 18-43-370030_p_a

References

1. Guglielmi. M. Sol-Gel Coatings on Metals // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 1997. V. 8, P. 443-449.
2. Nofz. M. Alumina Thin Films. /L. Klein et al. (eds.), Handbook of Sol-Gel Science and Technology; Springer International Publishing Switzerland. 2018. P. 765-808
3. Sol-Gel Materials for Energy, Environment and Electronic Applications /S.C. Pillai, S. Hehir (eds.)// Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies; Springer International Publishing AG. 2017.
4. Wang D., Bierwagen G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection // Progress in Organic Coatings. 2009. V. 64, P. 327-338.
5. Agafonov A.V., Vinogradov A.V. Sol-gel synthesis, preparation and characterization of photoactive TiO₂ with ultrasound treatment // Journal of sol-gel science and technology. 2009. V. 49, № 2. P. 180-185.
6. Stepko A.A., Chainikova A.S., Vinokurov E.G., Orlova L.A. Carbon nanotube-doped composite sol-gel coatings for float glass // Inorganic Materials. 2016. V. 52, № 2. P. 207-212.
7. 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.
8. Su C., Hong B.-Y., Tseng C.-M. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide // Catalysis Today. 2004. V.96, № 3. P. 119-126.
9. Pandey M., Mishra P., Saha D., Sengupta K., Jainm K., Islam S.S. Nanoporous alumina (c- and a-phase) gel cast thick film for the development of trace moisture sensor // J Sol-Gel Sci. Technol. 2013. № 68. P. 317-323.
10. Yoldas B.E. Alumina sol preparation from alkoxides // Ceram Soc. 1975. V. 54, P. 289-290.
11. Maksimov A.I., Moshnikov V.A., Tairov Yu.M., Shilova O.A. Basics of the sol-gel technology of

12. Murali K.R., P. Thirumoorthy. Characteristics of sol-gel deposited alumina films // Journal of Alloys and Compounds. 2010. № 500. p. 93-95.
13. Tiwari S.K., Sahu R.K., Pramanick A.K., Singh R. Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al₂O₃ coating for enhancement of corrosion resistance // Surface & Coatings Technology. 2011. № 205. P. 4960-4967.
14. Yoldas B.E. Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃ // J. Materials Science. 1975. № 10. P. 1856-1860.
15. Troczynski T., Yang Q. Chemically Bonded Composite Sol-Gel Alumina Coatings // J. Am. Ceram. Soc. 2005. № 88. P. 2420-2423.
16. Alan G., Sajin G., Tinu T., Vibhath K, Sreejith M. Corrosion Behavior of Sol-Gel Derived Nano-Alumina Film // International J. Scientific & Engineering Research. 2016. V. 7, № 3. P. 130-139.
17. Aparicio M., Mosa J. Electrochemical characterization of sol-gel coatings for corrosion protection of metal substrates // J. Sol-Gel Science and Technology. 2018. № 88. P. 77-89.
18. Xue X., Lu J. Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation of a Polyurethane Coating on Bridge 16Mnq Steel Surface // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. №12. P. 3179-3187.

- nanocomposites // SPb.: ООО "Tekhnimedia", "Elmor" Publishing. 2008. 255 p.
12. Murali K.R., P. Thirumoorthy. Characteristics of sol-gel deposited alumina films // Journal of Alloys and Compounds. 2010. № 500. P. 93-95.
 13. Tiwari S.K., Sahu R.K., Pramanick A.K., Singh R. Development of conversion coating on mild steel prior to sol gel nanostructured Al₂O₃ coating for enhancement of corrosion resistance // Surface & Coatings Technology. 2011. № 205. P. 4960-4967.
 14. Yoldas B.E. Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃ // J. Materials Science. 1975. № 10. P. 1856-1860.
 15. Troczynski T., Yang Q. Chemically Bonded Composite Sol-Gel Alumina Coatings // J. Am. Ceram. Soc. 2005. № 88. P. 2420-2423.
 16. Alan G., Sajin G., Tinu T., Vibhath K, Sreejith M. Corrosion Behavior of Sol-Gel Derived Nano-Alumina Film // International J. Scientific & Engineering Research. 2016. V. 7, № 3. P. 130-139.
 17. Aparicio M., Mosa J. Electrochemical characterization of sol-gel coatings for corrosion protection of metal substrates // J. Sol-Gel Science and Technology. 2018. № 88. P. 77-89.
 18. Xue X., Lu J. Electrochemical Impedance Spectroscopy Investigation of a Polyurethane Coating on Bridge 16Mnq Steel Surface // Int. J. Electrochem. Sci. 2017. № 12. P. 3179-3187

Сведения об авторах

Гришина Елена Павловна - д.т.н, доцент, гл.н.с, г. Иваново, ул.Строителей, 33; тел.: (4932)33-62-64, доб. 2-63; e-mail: epg@isc-ras.ru

Кудрякова Надежда Олеговна - к.т.н., н.с., г. Иваново, ул. Академическая, 1, тел.: (4932)33-62-64, доб. 2-63; e-mail: kno@isc-ras.ru

Раменская Людмила Михайловна - к.х.н., ст.н.с., тел.: (4932)33-62-64, доб. 2-69; e-mail: lmr@isc-ras.ru

Information about authors

Grishina Elena Pavlovna – doctor of Sci., professor; E-mail address: epg@isc-ras.ru; Tel. +7-4932-336259; Fax. +7-4932-336237

Kudryakova Nadezhda Olegovna - Ph.D; kno@isc-ras.ru; tel.: +7-4932-336259; Fax. +7-4932-336237

Ramenskaya Lyudmila Mikhailovna - Ph.D; lmr@isc-ras.ru; tel. +7-4932-336259; Fax. +7-4932-336237

Для цитирования

Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Раменская Л.М. Применение золь-гель метода для нанесения оксидно-алюминиевого покрытия на низколегированную сталь // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 2. С. 59-68.

For citation

Grishina E.P., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M. Application of sol-gel method for the formation of alumina coating on low-alloyed steel // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 2. P. 59-68.

Календарь выставок, конференций и семинаров 2019 года Exhibitions, Conferences, Seminars

1. **9-13 сентября 2019** года - **X Международная научная конференция** «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». г. Плес Ивановской обл. Сайт конференции <http://elchem.isc-ras.ru>

2. **22-я Международная выставка** химической промышленности и науки «Химия – 2019», **16-19 сентября 2019** года, Москва, ЦВК «Экспоцентр».

3. **17-19 сентября 2019** года - **13-я международная выставка** "Термообработка - 2019", Москва, ЦВК "Экспоцентр", павильон 7, залы 1 - 2; www.htexporus.ru

4. **17-я Международная выставка** материалов и оборудования для обработки поверхности, нанесения покрытий и гальванических производств - **22-24 октября 2019** г. Москва, МВЦ «КРОКУС ЭКСПО»

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

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 2019 ГОДУ

Курсы: «Гальванотехника и гальвано – химическая обработка поверхности металлов»

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 56 (КГ - 56)	04 февраля – 08 февраля	28100 – 00
Группа № 57 (КГ - 57)	01 апреля – 05 апреля	28100 – 00
Группа № 58 (КГ - 58)	13 мая – 22 мая	33600 – 00
Группа № 59 (КГ - 59)	14 октября – 23 октября*	33600 – 00
Группа № 60 (КГ - 60)	25 ноября – 29 ноября	28100 – 00

*Посещение Международной выставки технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий «ExpoCoating Moscow 2019»

Курсы: «Аналитический контроль в гальваническом производстве»

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 23 (АКГ - 23)	22 апреля – 26 апреля**	27900 – 00
Группа № 24 (АКГ - 24)	28 октября – 01 ноября***	27900 – 00

** Посещение 17-ой международной выставки химического анализа, лабораторных технологий, биотехнологий и диагностики «Аналитика Экспо 2019»

*** Посещение 11-ой Международной выставки аналитического и лабораторного оборудования, лабораторной мебели и посуды, химических реактивов («ХИМ-ЛАБ-АНАЛИТ») в рамках 22-ой международной выставка химической промышленности и науки («ХИМИЯ-2019»)

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

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.

7. 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 используют. Все страницы рукописи имеют сплошную нумерацию.

На титульном листе приводятся: код УДК; название статьи; 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.

Пример

УДК 621.357.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО СЕРЕБРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕПЛАСТИКА

© И.О. Спешилов¹, П.Ю. Лазарев^{1,2}, Т.А. Ваграмян¹

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН 127368, Москва, Ленинский проспект, 31

Тел. 8(499)9785990, e-mail: speshilov@mail.ru

Определено влияние способов подготовки поверхности диэлектрического материала на основе углепластика (таблица 1, рис. 2, 3), состава раствора серебрения (рис. 4, 5) и режима его работы (рис. 1, 6) на качество формируемого покрытия. Исследована зависимость блеска формируемого покрытия от шероховатости исходного

материала (рис. 7). Определён оптимальный состав раствора травления для получения блестящих покрытий (таблица 2).

Далее указывается предыдущая информация (Название, И.О. Фамилии авторов, и т.д., расширенная аннотация, ключевые слова) на английском языке.

Затем следует текст статьи, в котором должны быть выделены следующие разделы.

Введение.

Методическая часть.

Экспериментальные результаты и их обсуждение.

Заключение или выводы.

Благодарности (если необходимо указать, что статья подготовлена в рамках гранта, поблагодарить коллег, которые не являются авторами статьи, но при их содействии подготовлен материал или проведены исследования)

Список литературы выполняется в 2 вариантах:

1 вариант включает русские и иностранные (английские, немецкие, испанские, итальянские, португальские, французские и т.п.) источники в оригинальном написании,

2 вариант (References) – все русскоязычные источники не имеющие переводных версий, должны быть указаны на английском языке (фамилии и название журналов записываются латиницей (транслитерация), а название статьи дается в переводе на английский язык.

Пример.

Azarko O.E., Kuznetsov V.V., Shakhmaier S.R., Vinokurov E.G., Kudryavtsev V.N. Electrodeposition of thick solid chromium coatings from electrolytes based on trivalent chromium // Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 1997. V. 5, N. 4. P. 25-32.

Все иностранные источники записываются аналогично списку 1.

Сведения об авторах (на русском и английском языках)

фамилия, имя, отчество автора полностью (если авторов больше чем один, указываются все авторы);

звание, ученая степень, должность

полное название места работы каждого автора в **именительном падеже**. Важно чётко, не допуская иной трактовки, указать место работы каждого автора.

контактная информация (телефон рабочих, e-mail) для каждого автора

Рисунки, таблицы, а также подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках должны размещаться в тексте статьи.

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.

СТАТЬИ ИЗ ЖУРНАЛОВ И СБОРНИКОВ

Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Касаткин В.Э., Корнилова С.И. Применение импульсного тока для получения механически прочных гальванических покрытий с развитой поверхностью // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24. № 4. С. 30-38.

Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Колесников В.А., Фаина С.В. Концентрационный критерий классификации ресурсосберегающих составов растворов для электроосаждения металлических покрытий // Теоретические основы химической технологии. 2012. Т. 46, № 5. С. 569-575

Pavlov S.Yu., Kulov N.N. and Kerimov R.M. Improvement of chemical engineering processes using systems analysis // Theor. Found. Chem. Eng. 2014. V. 48, N. 2. p. 117-123.

Кузнецов, А. Ю. Консорциум – механизм организации подписки на электронные ресурсы // Российский фонд фундаментальных исследований: десять лет служения российской науке. М.: Науч. мир, 2003. С.340-342.

МОНОГРАФИИ:

Тарасова В. И. Политическая история Латинской Америки : учеб. для вузов. – 2е изд. – М. : Проспект, 2006. – С. 305–412.

Философия культуры и философия науки: проблемы и гипотезы : межвуз. сб. науч. тр. / Саратов. гос. ун-т; [под ред. С. Ф. Мартыновича]. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. - 1999. - 199 с.

Райзберг Б. А., Лозовский Л. Ш., Стародубцева Е. Б. Современный экономический словарь. 5е изд., перераб. и доп. М.: ИНФРАМ, 2006. - 494 с.

ПАТЕНТЫ:

Патент №2592601, МПК C23C 18/50. Способ химического нанесения покрытий из сплава никель-медь-фосфор / Скопинцев В.Д., Винокуров Е.Г., Жигунов Ф.Н., Невмятулина Х.А. №2015128839/02, заявл.16.07.2015, опубл. 27.07.2016. Бюл. №21.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИЙ

Скопинцев В.Д., Фирсова Т.Д. Базальтовые волокна и ткани с металлическими покрытиями // Покрытия и обработка поверхности: Тез. докл. 12-й международной научно-практической конференции. – М., 2015. – С. 97-98.

ИНТЕРНЕТ-ДОКУМЕНТЫ:

Официальные периодические издания : электронный путеводитель / Рос. нац. б-ка, Центр правовой информации. [СПб.], 2005–2007. URL: <http://www.nlr.ru/lawcenter/izd/index.html> (дата обращения: 18.01.2007).

Логинова Л. Г. Сущность результата дополнительного образования детей // Образование: исследовано в мире: междунар. науч. пед. интернет-журн. 21.10.03. URL: <http://www.oim.ru/reader.asp?номер=366> (дата обращения: 17.04.07).

Рынок тренингов Новосибирска: своя игра [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://nsk.adme.ru/news/2006/07/03/2121.html> (дата обращения: 17.10.08).

3. Требования к файлам, предоставляемым в электронном виде:

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

Corel Draw версия до 12 включительно (В Corel Draw 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 **Exel, Origen**.

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.

Submission of papers Zur Achtung den Autoren

Two copies should be submitted, in double-spaced typing on pages of uniform size with wide margins. Some flexibility of presentation will be allowed but authors are urged to arrange the subject matter clearly under such headings as: Introduction, Experimental details, Results, Discussion, etc. An abstract at ~300 words should accompany papers.

References should be numbered consecutively (in square brackets) throughout the text and collected together in a reference list at the end of the paper. Journal titles should be abbreviated according to the Chemical Abstracts Service Source Index, 1970 edition, and supplements. The abbreviated title should be followed by volume number, year (in parentheses) and page number.

Two sets of figures should be submitted. One set of line drawings should be in a form suitable for reproduction, drawn in black ink on drawing paper (letter height, 35 mm). Photographs should be submitted as clear black-and-white prints on glossy paper. Each illustration must be clearly numbered. Legends to the illustrations must be submitted in a separate list. All tables and illustrations should be numbered consecutively and separately throughout the paper.

We take articles for publication in any languages they will be translated into Russian by professional translators and edited. Translation cost of 1 page text of article is 9 US dollars. According to our rules 1 page consist of 1800 signs including commas and lacunas.

**Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности»
К сведению подписчиков!**

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2019/1; каталог стран СНГ 2019/1; Каталог Украины 2019/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2019/1.

Агентство АРЗИ. Индекс 87867.

В редакции также можно приобрести:

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	Цена, руб
2018 год (4 номера)	900
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
Фосфатирование. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Григорян Н.С., и др.	300
Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В. (Электронная версия)	100
Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.	300
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.	300
Оксидирование алюминия и его сплавов. Скопинцев В.Д.	300

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. 46)
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. 69)
600033 г.Владимир, ул. Элеваторная 6;
E-mail: vladimir@vladbmt.ru, www.vladbmt.ru;
(4922) 522343, 522348, факс (4922)522314

Гальванические технологии (стр. 41)
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. 41)
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. 45)
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. 24)
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. с2)
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. 40)
Тел. 8(495)1080727, www.galvex.ru; E-mail:
sales@galvex.ru

Компания "СОНИС" (стр. 42)
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. с2)
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. 44)**
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. 43)
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. с3)
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. 48)
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. 47)
420030, г.Казань, ул. Набережная, 4.
тел: (843)214-52-25; E-mail: info@chemp.ru, www.
chemp.ru

ТД "Элма" (стр. 8)
Тел.: +7(812)490-75-03, +7(812)921-48-02;
e-mail: info@td-elma.ru; www. info@td-elma.ru

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

Заказ № 1133. Тираж 500 экз.

Отпечатано в типографии ООО «АльфаСтайлС»
107023, г. Москва, ул. Электrozаводская, дом 21, этаж 3,
помещение СХІХ, комната 157,160

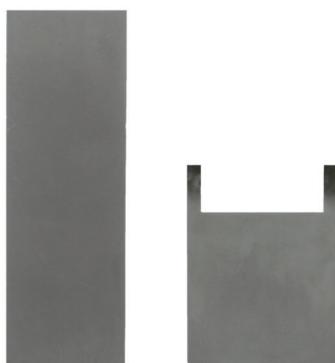
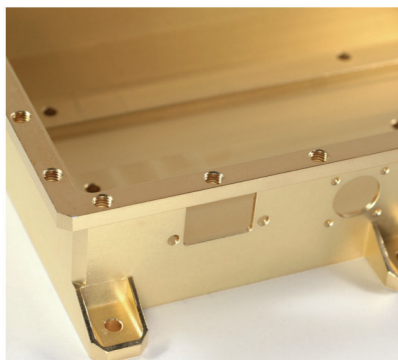


Научно-производственное предприятие «ЭКOMET»

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, «ЭКOMET»

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

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

ExpoCoating Moscow

17-я Международная выставка
материалов и оборудования
для обработки поверхности,
нанесения покрытий
и гальванических производств

22–24
октября
2019

Москва,
Крокус Экспо



Организатор — компания MVK
Офис в Санкт-Петербурге



Международная
Выставочная
Компания

+7 (812) 380 6010/00
coating@mvk.ru

Подробнее о выставке:

expocoating-moscow.ru

12+