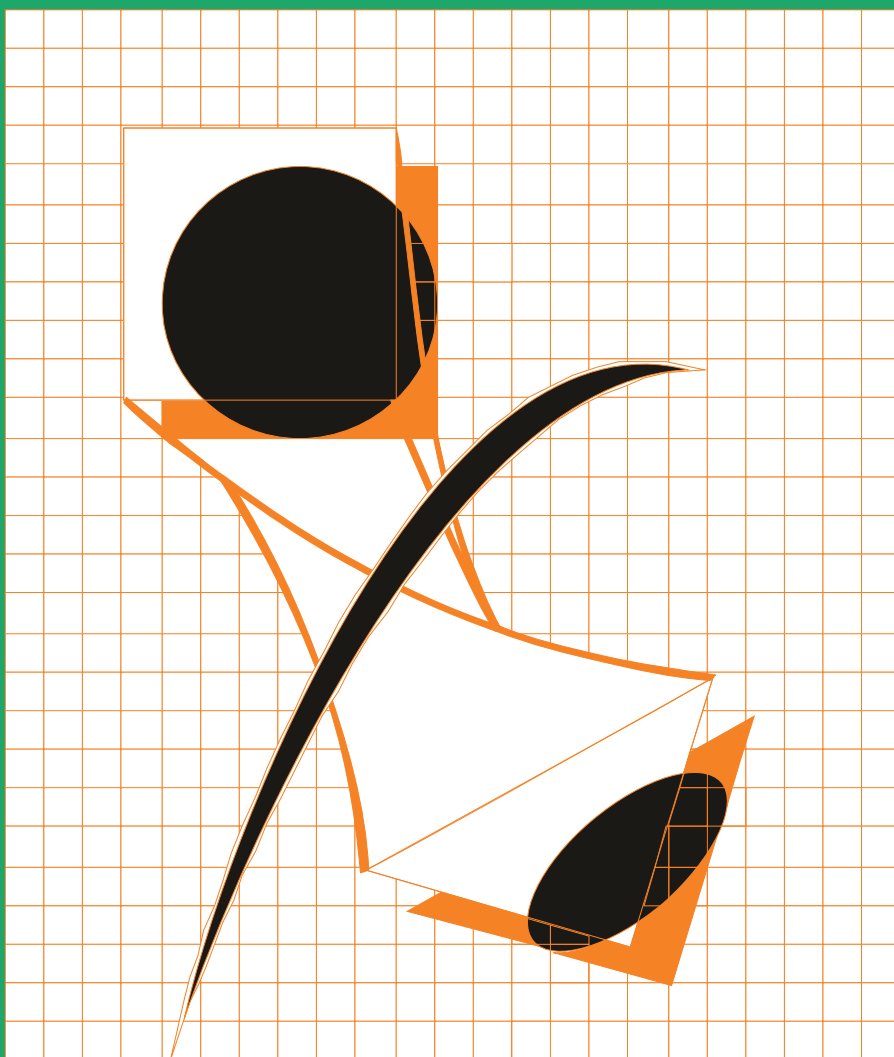


ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



Наука

Экология

Технология

Оборудование

Печатные платы

Образование

Science

Environments

Processes

Equipment

PC boards

Training

Редакционная коллегия

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

№ 3

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 О зависимости потенциала начала пассивации серебра при анодной его поляризации от состава раствора Ю.П. Перельгин, С.Ю. Киреев 15 Применение некоторых тонких гальванических покрытий для создания барьера десорбции водорода из палладия Л.Н. Солодкова, Б.Ф. Ляхов, С.В. Ващенко 20
<i>Альтернативные методы обработки поверхности</i>	Лазерная термообработка как способ повышения стойкости к коррозии стали 40X9C2 Е.В. Шлякова 26
<i>Конверсионные покрытия</i>	Адгезионные наноразмерные покрытия на основе оксидов титана или циркония А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян, А.Г. Костюк, О.А. Василенко 45
<i>Обмен опытом</i>	Извлечение ионов кадмия из раствора снятия кадмия на основе нитрата аммония. Опыт промышленной эксплуатации погружного электрохимического модуля Н. С. Ерохина, С. С. Кругликов, Д. Н. Васильев, М. В. Тарасова, Е. С. Кругликова, Т. В. Пшеничкина 52
<i>Персоналии</i>	В память о Харламове Валерии Игоревиче 56 Прощай, Сережа! 56
<i>Информация</i>	Курсы повышения квалификации 58-59 Выставки, конференции, семинары 57

**ELECTROPLATING & SURFACE
TREATMENT***Published since 1992***№ 3****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
	Depending on the potential of the beginning of passivation of silver during anodic polarity from composition of the solution <i>Yu. P. Pereygin, S. Yu. Kireev</i>	15
	Application of some thin galvanic coatings to create a hydrogen desorption barrier from palladium <i>L.N. Solodkova, B.F. Lyakhov, S.V. Vashchenko</i>	20
<i>Alternative treatments</i>	Laser heat treatment as a method of improving corrosion resistance of steel 40X9C2 <i>E. V. Shlyakova</i>	26
<i>Conversion coatings</i>	Nano-adhesion underlayers for painting based on titanium or zirconium oxides <i>A.A. Abrashov, N.S. Grigoryan, T.A. Vagramyan, A.G. Kostuk, O.A. Vasilenko</i>	45
<i>Exchange of experience</i>	Recovery of cadmium from stripping solutions based on ammonium nitrate. Industrial experience of the operation of the immersed electrochemical module <i>N.S. Erokhina, S. S. Kruglikov, D. N. Vasiliev, M. V. Tarasova, E.S. Kruglikova, T. V. Pshenichkina</i>	52
<i>Information</i>	On the training courses for plating engineers	58-59
	Congressess, Conferences, Meetings	57

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.

**4. Способы гальванической
обработки поверхности**

В этой главе представлены публикации о новых способах и изменениях в технологиях, разработанных для осаждения металла или сплава, которые нельзя отнести к какому-либо конкретному виду продукции.

4.1. Основы, общие вопросы

Добавки на основе фталоцианинов в многочисленных электролитах улучшают коррозионную стойкость и глянец покрытий [51]. Свойства высокотемпературных сплавов (новое обозначение Hoch-Entropy-Alloys) основаны на особенно

структурированных связях в металлах [91]. Многие статьи посвящены историческим темам [124].

4.2. Хром

Твердый хром заменяют Cr(III)-покрытиями, которые последующим шлифованием приобретают желаемую твердость [96], нанокристаллическими [127, 257] или применяют двойные слои [418]. Сульфатно-оксалатный электролит для осаждения Cr(III)-слоев содержит капролактан и акриламид [408].

4.3. Медь, иридий, олово, кадмий, железо

Для осаждения нанокристаллических медных слоев применяют электролит, содержащий

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

молочную кислоту [155, 413], имеются и другие подобные электролиты [412]. Одна статья посвящена историческому развитию гальванических способов осаждения олова [222]. Добавку натриевой соли гексахромоиридата (IV) применяют для осаждения износостойких твердых иридиевых покрытий [347]. Кадмий пассивируют в растворе на основе оксида иридия [403]. Сильное выделение водорода в сульфатно-аммиачном кадмиевом электролите подавляют введением комплексообразователя [407]. В Fe- или Fe-Ni-электролитах осаждают нанокристаллические слои с магнитными свойствами для микроэлектроники [410].

4.4. Никель

В содержащем фуллерены никелевом электролите осаждают особо износостойкие покрытия [128]. Гидрофобность самоочищающихся Ni-Fe-сплавов изменяется с изменением плотности тока и массового соотношения обоих металлов [199, 200, 233, 414]. Дисперсионные слои Ni-карбид кремния обладают высокой стойкостью к истиранию [181, 252]. Гальванически осажденные Ni-Sn-слои - твердые и эластичные [259, 304]. Скорость осаждения никеля значительно возрастает под влиянием лазера [256]. В никелевом электролите без борной кислоты наносят контактные покрытия [250]. Сообщают об историческом развитии электролитического никелирования [406]. Изучается влияние термообработки на механические свойства Ni-W-слоев [411]. Судя по одной публикации, в случае комбинирования глянцевой никеля с дисперсионным в тройных Cu-Ni-Cr слоях, возможно появление так называемых незащищенных "активных областей" при достижении потенциала глянцевой никеля [296].

4.5. Благородные металлы

Посеребренный мусоросборник обеспечивает отсутствие бактерий в особо чистых помещениях [55]. Сообщают о извлечении сурьмы [238], осаждении серебра пульсирующим током [41, 251], защите серебра от потускнения, без применения Cr(VI) [441].

4.6. Цинк

Cr(VI)-хроматирование Zn-Co-покрытий возможно заменить анодным оксидированием [75, 354]. Имеется состав пассивирования в растворе, содержащем ванадий [132]. Изучают влияние цитрата [227, 248]. Перфорационные пятна в цинковом покрытии образуются при использовании кислого электролита при различных плотностях тока [94]. Zn-Co-сплав осаждают в оксалатном электролите в отсутствие хлорид-ионов и аммиака [129], а для осаждения в барабане имеется кислый элек-

тролит [130, 154]. Четвертичные амины служат глянцевыми добавками в цианистых цинковых электролитах [253], Zn-Mn-Sn-сплавы осаждают из ионного раствора [254, 258, 260, 261]. ZnNi-покрытия в различных формах - из кислотных и щелочных электролитов и с различными свойствами - известны в гальванике уже 30 лет и, вероятно, являются важнейшими покрытиями в будущем [298, 369, 409]. Добавка полимера улучшает коррозионную стойкость цинковых дисперсионных слоев [265, 415].

4.7. Гальванопластика

Если невозможна пайка - применяют гальванопластику с золотом для соединения керамики и твердого стекла [38]. Две статьи содержат многочисленные способы селективного электроосаждения [157, 348]. NiCo- и NiFe-нановолокна диаметром 100 нанометров и длиной от 2 до 20 микрон осаждают пульсирующим током в порах слоя диоксида алюминия, полученного анодированием [225]. Технология Light Induced Plating позволяет создавать световыми лучами внутренние напряжения на тех участках полупроводников, на которых затем не должны быть гальваническим способом осаждены контактные поверхности [300]. Пластичность никелевых слоев из сульфатных электролитов является функцией pH [382, 383].

4.8. Снятие покрытий

Для снятия медных покрытий заменяют используемые до сегодняшнего дня Cr(VI)-растворы на ЭДТА [50], для извлечения серебра разработан раствор на основе метансульфоновой кислоты [223].

5. Химическое осаждение металлов

5.1. Химическое осаждение никеля

В обзоре [56] рассмотрены методы регулирования свойств хим. никеля. Химический никель с 5% фосфора особенно тверд и может быть использован для химико-термической обработки [14]. Сплавы с 14,5% фосфора и соответственно 35-40% бора после термообработки обладают свойствами твердого хрома [15], как и дисперсионные покрытия с корундом [435]. В настоящее время имеются коммерческие электролиты только с одной добавкой [262].

6. Установки и приспособления

Для цинк-ламельных покрытий массовых деталей имеются неклеенные барабаны [60, 305], Установки изменения цвета работают с минутным тактом [61, 286]. Многочисленные мелкие мероприятия помогают экономить электроэнергию [104],

сообщают о сокращении одной трети расхода за счет лабораторных вытяжек [135, 139, 140, 141, 143, 185, 217, 232]. О необходимости улучшения охраны труда в лабораториях и информации об опасности Cr(VI) говорится в [187]. При дистанционном обслуживании экономится выполнение окончательных работ [218]. Особенно важным является профилактика контактов [229, 230], виртуальное планирование установок уменьшает стоимость их изготовления [299]. В области обработки поверхности возрастает для использования роботов (в среднем 74 штуки на 10000 работающих) [357].

Эффективность использования установок сжатого воздуха должна рассчитываться исходя из срока их жизненного цикла [158].

7. Обработка поверхности алюминия, магния, титана

Спеченные детали из вторичного алюминия имеют такую же износостойкость, как и из нового металла [46, 91]. При необходимости получения гомогенных оксидных слоев используют ротационный способ анодирования [102], если они должны выдерживать особенно большие нагрузки - то в боратных или силикатных электролитах [103] или методом микродугового оксидирования (Micro-Arc-Oxidation) [356]. При плазменном окислении пульсирующий ток воздействует на потоки водорода и, в связи с этим, на образование фаз и свойства слоев [267]. Химическое травление заменяют плазменной обработкой [183]. Бережливое производство (Lean manufacturing) при анодировании должно сокращать стоимость [271]. Пористые оксидные алюминиевые слои служат не только для производства датчиков, но и как накопители [388], обладают особенной высокой коррозионной стойкостью [389].

Титан окисляют в Zr-Mo-растворах [58, 376, 377], причем чистота конечных продуктов зависит от чистоты исходных химикатов [182], магний обрабатывают плазменно-электролитическим способом в растворах силиката натрия [59, 264].

8. Другие способы обработки поверхности

8.1. Конверсионные, покрытия в расплавах, напыление металлов, эмалирование

Исследуют механизм формирования марганец-фосфорного слоя из различных промежуточных комплексов [180]. Много публикаций посвящено эмалированию [57, 352, 353, 385, 438, 440]. Напылением металла оптимально защищают конструкции [101, 351], аналогично обрабатывают чугун [266]. Описано огневое цинкование [384] и чернение [386].

8.2. Органические покрытия

Высококачественное промышленное лакирование требует поступления определенных материалов в лакировальные производства [111], при составлении лаков пытаются использовать растительное сырье, например крахмал [400]. Об этом и о ряде других тем из области органических покрытий сообщается в многочисленных публикациях [113, 114, 189, 190, 207, 208, 209, 210, 211, 234, 236, 332, 333, 334, 364, 365, 370, 390, 394, 395, 396, 401].

8.3. Физические способы обработки поверхности (вакуум, PVD, CVD, плазма)

Нанесенные напылением серебряные покрытия улучшают оптику многослойных стекол [4], а ионы никеля - работоспособность анодов из оксида свинца [10]. Модифицированные иттрием хромовые слои защищают вентили от ржавчины [177, 419]. Изучают свойства напыленных хром- и циркон-нитридных слоев [228], специально для обработки инструмента имеется низкотемпературный способ химического осаждения из газовой фазы [355, 387].

Лазерные покрытия служат одновременно коррозионной защитой и защитой от истирания [131], этим способом увеличивают твердость сложных деталей [220, 263]. Наночастицы карбида хрома улучшают трибологические свойства углепластика (DCL - Diamond-like-Carbon) [53, 237]. Высокоэнергетичный PVD-процесс пробуют заменить золь-гель-способом [433], в разработках часто используют природные растительные материалы [293].

9. Контроль качества

Контроль чувствительных к влажности конструкций и элементов осуществляется на производстве датчиками [73], аналогично измеряется и контролируется концентрация травильных растворов [214].

Кроме необходимых для технологических дисциплин испытаний, к контролю качества также относятся различные лабораторные и пилотные методы. Оптическими способами выявляют и распознают дефекты лакирования [43, 44] и качества порошков [80], рентгеновский флуоресцентный анализ - для электронных продуктов [147]. Новое есть и при определении содержания никеля [82], величин в трибологии [85, 335], при измерении пленок смазочных веществ [213] и особенно много нового для контроля сточных вод [215]. В [366] описан способ квалификации литых деталей, а в [367, 368, 369] - ряд приспособлений и методов анализа и контроля, вновь популярны старые методы проверки пор [429].

Особое значение приобретает аналитическое и техническое наблюдение установок обработки сточных вод [165, 166, 167]. Большое число публикаций посвящено проблемам качества органических покрытий [164, 168].

10. Охрана окружающей среды, сточные воды, отходящие газы, переработка вторичного сырья

В разделе сточные воды одной из важных тем является обработка растворов, содержащих фосфорную кислоту [87, 117, 118]. Сравнивают различные установки обработки сточных вод [119, 287], интерес заслуживает сокращение объема сточных вод методом вакуумного выпаривания [170]. Определенные гальванические шламы находят применение как строительные материалы [288]. Имеется исследование о распространении в водоемах перхлорилфторидных веществ [338].

Установки очистки воздуха колесного типа улучшают адсорбцию органических растворителей [86], аналогично такие же с микроорганизмами [88]. Ионизацией воздуха достигают отсутствие частиц в т.н. "чистых помещениях" [116, 337].

Для вторичной переработки твердых отходов имеются новые методы измельчения [89], в [169] описан эффективный способ переработки пластиков, армированными волокнами.

11. Коррозия и защита от коррозии

Были вновь разработаны или улучшены многие способы для идентификации реакций, протекающих при коррозии и коррозионной защите [74], в различных солевых растворах [83], в струях пара [84]. Результаты представлены в [76, 97, 100]. Достигающие 30% энергетические потери при обрастании корпуса судна могут быть сокращены контролем температуры [163].

Для уменьшения коррозионного растрескивания сталей необходимо в процессе производ-

ства исключить осаждение водорода на границах фаз [205]. Имеются исследования био- [284], нитевидной [285, 327] и других видов коррозии [325, 326, 328, 329, 397, 398].

12. Охрана труда

Описано поведение при несчастных случаях на производстве [19, 146]. Необходимо исключить длительную сидячую работу, приводящую к появлению болей в спине [136]. При параллельных работах человек-робот особое внимание нужно уделять качеству [144].

О важных аспектах охраны труда на производстве информируют работы [316, 359].

13. Дальнейшие превентивные разработки и актуальные задания

Исходя из сообщений специализированных журналов, поверхности и их обработка приобретают все большее значение в будущем. Если думать о легких конструкциях и соединениях и сравнить с тем, что было ранее сказано о развитии гальванотехники, возможно указать такие важные задачи как:

1. Координация параметров процесса, таких как состав электролита, температура, перемещение деталей, термическая, механическая последующие обработки с физическими и механическими свойствами покрытий (включая многослойные, дисперсионные, сплавы).

2. Предварительная обработка легких металлов (Al, Mg) и искусственных материалов, включая армированные волокнами пластики (GFK) перед гальванической обработкой.

3. Нанесение обсуждаемых в обзоре эластичных (для их последующей резки) покрытий на ленты.

4. Применение проточных сосудов и ячеек для промывки, обезжиривания и гальванической обработки в трубопроводах.

Литература References

1. Börner. T.: JOT 57(2017)5, S. 50-53
2. Rochowicz, M: JOT Special Industrielle Teilreinigung 2017. № 57, S. 14-15
3. Anon: Schweissen&Schneiden 2017. № 4, S. 17-179
4. Georg, A: Galvanotechnik 108. 2017. V. 4, S. 672-681
5. Anon: srnm Schweizer Maschinenmarkt 2017. V. 118, № 07. S. 65
6. Liewald M. et al.: light weigl design 2017. V. 10, № 2. S. 10-15

7. Landau. U et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, № 5. S. 889-890
8. Lanzinger. G. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, № 5. S. 902-909
9. Talgner. F et al.: Galvanotechnik 108(2017)5, S. 910 917
10. Schmykowa. G.B. et al.: Fizikochimia powerchnosti i zaschtschita materialov 2017. V. 53, № 1. S. 62 69
11. Egetenmeyer. A. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, № 5, S. 843-900
12. Monti, C.: A1FMGalvanoTecnicaenuovefinite 2017. V. 27/68, № 2. S. 100-102

13. Lackner, J.M. et al.: Galvanotechnik 2017. № 108, S. 996-998
14. Durkin. B.: products finishing 2017. V. 108, № 7, S. 22-25
15. Gajewsk-Midzialek. A. et al.: inżynieria powierzchni 2017. №1, S. 42-47
16. Lackner. J.M. et at: Galvanotechnik 2017. V. 108, № 7, S. 784- 788
17. Bucko. Z. et al.: inżynieria powierzchni 2017. №1,S. 5-10
18. Anon.: JOT SpccialGalvanotechnik 2017. № 57. S. 16-18
19. Neupert. M: BetrieblichePrävention 2017. V. 129, №05, S. 156-159
20. Hccrmann. J.: Galvanotechnik 2017. V. 108, № 4. S. 686-697
21. Grotelösch, F.:weitervorn Das Fraunhofer Magazin 2017. № 1, S. 42-43
22. Buzer. G.: besserlackieren 2017. V. 19, №8, S. 2
23. Lake, J. etal: Galvanotechnik 108(2017)№ 5, S. 1010-1018
24. Klamser, R.: besserlackieren 2017. V. 19, №8, S. 4.
25. Weiler:T: besserlackicren 2017. V. 19, № 7, S. 9
26. Heim. K.E.: A1FM GalvanoTecnica e nuovefiniture 2017. V. 27/68, № 2, S.88-95
27. Anon: polydrive 2017. № 1, S. 16-17
28. Hellmuth. M.: JOT 2017. V. 57, № 5, S, 42-43
29. Wahl. W.: Galvanotechnik 2017. V. 108, № 5, S. 980-987
30. Anon: JOT 2017. V. 57, № 5, S. 38-39
31. Wilmes. R.: Automation, messtec drives 2017. V. 25, № 4,S. 54-56
32. Einsiedler M. et al: TechnischeRundschau 2017. V. 109, № 4, S. 90-92
33. Mankiewicz, J. et al: JOT Special Industrielle Teilereinigung 2017. № 57. S. 10-11
34. Anon: MO Magazin für Oberflächentechnik 2017. V. 72, № 4, S. 24-29
35. Peter. P.: metallbau 2017, № 5, S. 10-11
36. Anon.: oppervlaktetechnieken 61(2017)№4, S. 12-14
37. Eisenlohr, J, er al.: JOT Special Industrielle Reinigungstechnik 2017. № 57. S. 16-17
38. Weiss. P. et al.: Galvanotechnik 108(2017)5, S. 918-019
39. Müller,D.:PLUS 2017. V. 19, № 5, S. 852-854
40. Friedrichkeit, H.-J: PLUS 2017. V. 19. S. 858-861
41. Bauer, H.: besser lackieren 2017. V. 19 № 5, S. 9
42. Anon.: oppervlaktetechnieken 61(2017)3, S. 20-22
43. Anon.: Technische Rundschau 109(2017)4, S. 87
44. Anon.: JOT 57(2017)5. S. 29
45. Reschke, S. et al.: Werkstoffe in der Fertigung 2017. № 2, P. 3
46. Pietrczak, K. et al.: inżynieriapowierzchni 2017. № 1, S. 11-24
47. Koerner, T.: JOT Special Industrielle Teilereinigung 2017. № 57. S. 16-17
48. Seifert,W. et al.: JOT Special Industrielle Teilereinigung 2017. № 57. S.26-27
49. Nettesheim, S.: JOT Special Industrielle Teilereinigung 2017. № 57. S.84-86
50. Nawrat, G. et al.: ochronaprzedkorozja 2017. V. 60, № 4, S. 118-123
51. Perewalov, W.P.et al.: Fizikochimia powerchnosti i zaschtschita materialov 2017. V. 53, № 2, S. 115-131
52. Landau, U. et al.: Galvanotechnik 108(2017)№ 6, S. 1110-1121
53. Lackner, J.M. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, № 6, S. 1214-1221
54. Schmitt, S. et al.: Galvanotechnik 108(2017)№ 6, S. 1232-1236
55. Lanzinger, G. et al.: Galvanotechnik 108(2017)№ 6, S. 1130-1138
56. Meyer,J.: MO Magazin für Oberflächentechnik 2017. V. 72, № 6, S. 34-36
57. Valenzini,R.et al.: Email-Mitteilungen 2017. V. 65, № 2, P. 26-44
58. Stefan, W.V. et al.: Fizikochimia powerchnosti i zaschtschita materialov 2017. V. 53, № 2, P. 197-203
59. Nawrat, G. et al.: ochronaprzedkorozja 60(2017)№ 5, P. 132-135
60. Hassel, H.: JOT 2017. V. 57, №6, P. 32-33
61. Anon: JOT 2017. V. 57, №6, P. 34-35
62. Fischer, S.: JOT 2017. V. 125, №6, P. 59-60
63. Fiebach, C et al.: automationmesstecdrives 2017. V. 25, №6, P. 36-37
64. Heermann, J.: Galvanotechnik 108(2017)6, P. 1154-1161
65. Bemasoni, R. et al.: AIFM GalvanoTecnica e nuovefiniture 27/68 (2017)№2, P. 76-85
66. Ederen,I.: SMM Schweizer Maschinenmarkt 118(2017)11, P. 48-52
67. Lomakin. K. et al.: PLUS 19(2017)№6, P. 1066-1069
68. Tilita, G.A.et al.: Materials Sciences and Engineering Technology Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 2017. V. 48, №5, P. 1066-1069
69. Hitzler, L. et al.: Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 2017. V. 48, №65. P. 327-335
70. Biedorf, R.: PLUS 2017. V. 19, №5, P. 939-964
71. Freudenberg, D. et al.: Werkstoffe in der Fertigung 2017. №3. P. 3
72. Friedrichkeit, H.J.: PLUS I9(2017)№6, S. 1081-1084

73. Podgurski, R.: PLUS 2017. V. 19, №6, P. 1062-1065
74. Bala, H. et al.: ochronaprzedkorozja 2017. V. 60, №4, S. 72-83
75. Maciej, A. et al.: ochronaprzedkorozja 2017. V. 60, №4, S. 114-117
76. Rozdzyńska-Kielbik, B.: ochronaprzedkorozja 2017. V. 60, №4, S. 88-90
77. Budenberg, H. et al.: besser lackieren 2017. V. 10, №7, S. 3
78. Hilt, M. et al.: besser lackieren 2017. V. 19, №7, S. 6
79. Anon.: JOT 2017. V. 57, №5, S. 16-17
80. Binversis, G.: productsfinishing 2017. V. 81, №7, S. 18-21
81. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 2017. V. 72, №4, S. 36-37
82. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 2017. V. 72, №7, S.46-47
83. Laszczynska, A. et al.: ochronaprzedkorozja 2017. V. 60, №2, S. 84-86
84. Hilt, M. et al.: besser lackieren 2017. V. 19, №8, S. 6
85. Kondej, A.: inzynieriapowierzchni 2017. №1, S. 76-79
86. Klamser, K.: JOT 2017. V. 57, S. 30-31
87. Bombach, H. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №5, S. 1024-1028
88. Leuschner, J. et al.: besser lackieren 19(2017)№10, S. 7
89. Owada, S.: Erzmetall World of Metallurgy 2017. V. 7, №3, S. 148-153
90. Reschke, S. et al.: Werkstoffe in der Fertigung 2017. №2, S. 3
91. Pierczak, K. et al.: inzynieriapowierzchni 2017. №1, S. 11-24
92. Schulz, U.: Oberflächen Polysurfaces 2017. V. 58, №2, S. 17-19
93. Nebiolo, W.R.: productsfinishing 2017. V. 81, №7/8, S. 28-31
94. Unruh, J.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №6, S. 1140-1145
95. Egetenmeyer, A. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №6, S. 1122-1129
96. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 2017. V. 72, №7, S. 32-33
97. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 2017. V. 72, №6, S. 12-13
98. Zapf, D. et al.: JOT 2017. V. 57, №6, S. 68-70
99. Melamies, I.A.: Oberflächen Polysurfaces 2017. V. 58, №2, S. 12-15
100. Anon.: Bänder Bleche Rohre 2017. V. 58, №4, S. 12-13
101. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 2017. V. 58, №2, S. 6-10
102. Anon.: JOT 2017. V. 57, №8, S. 14-15
103. Anon.: Rudnew, W.S. et al.: Fizikochimia powerchnosti i zaschtschita materialov 2017. V. 53, №3, S. 298-307
104. Dresel, J.: besser lackieren 2017. V. 19, №10, S. 7
105. Fassbinder, S.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №6, S. 1204-1207
106. Lehe, A.: besser lackieren 2017. V. 19, №9, S. 1-4
107. Biedorf, R.: PLUS 2017. V. 19, №6, S. 1099-1106
108. Anon.: Schweißen und Schneiden 69(2017)№6, S. 302-303
109. Ralin, A.: PLUS 2017. V. 19, №7, S. 1256-1259
110. Silva, F.I. et al.: Materials Sciences and Engineering Technology Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 2017. V. 47, №6, S. 529-545
111. Reiter, F.: JOT 2017. V. 57, №6, S. 26-28
112. Santamaria, C.R. et al.: JOT 57(2017)№6, S. 30-32
113. Hilt, M. et al.: besser lackieren 2017. V. 19, №10, S. 6
114. Pandl, H. et al.: besser lackieren 2017. V. 19, №10, S. 2
115. Trollst, B. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №6, S. 1096-1108
116. Rieger, R.: Reinraumtechnik 2017. V. 19, №8, S. 38-42
117. Bombach, H. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №6, S. 1240-1245
118. Bombach, H. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №7, S.1480-1485
119. Scheffels, G.: JOT 2017. V. 57, №7, S. 26-28
120. Bullach, W.: Metall 2017. V. 71, №5, S. 75-78
121. Anon.: SMM 2017. V. 118, №11, S. 4-8
122. Hopp, W.: G1T 2017. V. 61, №6, S. 18-22
123. Thomisch, M. et al.: Materials Sciences and Engineering Technology Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 2017. V. 47, №6, S. 495-501
124. Vieweger, U.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №7, S. 1116-1125
125. Willeat, R.: productsfinishing 2017. V. 81, №9, S. 28-32
126. Gotoff, D.: productsfinishing 2017. V. 81, №5, S. 36-39
127. Bakanov, W.I. et al.: Fizikochimia powerchnosti i zaschtschita materialov 2017. V. 53, №3, S. 270-274
128. Tschujkin, W.N.: Fizikochimia powerchnosti i zaschtschita materialov 2017. V. 53, №3, S. 278-281
129. Schechanov, R.S. et al.: Fizikochimia powerchnosti i zaschtschita materialov 2017. V. 53, №3, S. 316-320
130. Kaczmarek, M.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №7, S. 1307-1315

131. Anon.: Schweissen und Schneiden 2017. V. 69, №6, S. 147-148
132. Akulitsch, N.E. et al.: Fizikochimia powerchnosti i zaschtschita materialov 2017. V. 53, №3. S. 329-338
133. Kessel, K.; productsfinishing 2017. V. 81, №9, S. 14-17
134. Pittrich, W. Technische Rundschau 2017. V. 109, S. 6-10
135. Bucklenboom, D. et al.: besser lackieren 2017. V. 19, №2, S. 9
136. Löffler, D. et al.: Betriebliche Prävention 2017. V. 129, №06, S. 236-239
137. Heemann, J.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №7, S. 1143-1146
138. Silva, E.I. et al.: Materials Sciences and Engineering Technology Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 2017. V. 47, №6, S. 529-545
139. Scheffels, G.: JOT 2017. V. 57, №7, S. 12-17
140. Friedrichkeit, H.J.: besser lackieren 2017. V. 19, №11, S. 5
141. Pennington, T.: productsfinishing 2017. V. 81, №9, S. 18-21
142. Anon: besserlackieren 2017. V. 19, №11, S. 1-3
143. Schneider, T. et al.: besserlackieren 2017. V. 19, №11, S. 4
144. Anon: SMM 2017. V. 108, №13, S. 32-34
145. Bohne, C. et al.: JOT 2017. V. 57, №7, S. 22-24
146. Hilt, M. et al.: besser lackieren 2017. V. 19, №11, S. 6
147. Morresi, M.: PLUS 2017. V. 19, №7, S. 1264-1269
148. Elbert, C.: empaquarterly 2017. V. 57, №7, S. 26-27
149. Timmermann, E.; JOT 2017. V. 57, №18, S. 54-55
150. Uhlmann, L. et al.: AIFMGalvanoTecnica e nuovefiniture 2017. V. 27/68, №3, S. 139-145
151. Melamies, I.A.: Aluminium 2017. V. 93, №7/8, S. 54-58
152. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 2017. V. 72, №7-8, S. 37-38
153. Hilt, M. et al.: besser lackieren 2017. V. 19, №13, S. 6
154. Kaczmarek, M.: Galvanotechnik 2017. V. 108, S. 1543-1549
155. Kamel, M.M. et al.: Metall 2017. V. 71, №7-8, S. 282-286
156. Unruh, J.N.M.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №7, S. 1328-1332
157. Schmitt, S. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №7, S. 1450-1454
158. Kochler, D.: besser lackieren 2017. V. 19, №11, S. 8
159. Friedrichkeit, H.J.: PLUS 2017. V. 19, №7, S. 1202-1207
160. Anon: Werkstoffe in der Fertigung 4(2017)4, S. 18-19
161. Lemon, A. et al.: AIFMGalvanoTecnica e nuovefiniture 2017. V. 27/68, №3, S. 146-155
162. Rahn, A.: PLUS 2017. V. 19, №8, S. 1427-1428
163. Trump, R.H. et al.: Stahl und Eisen 2017. V. 137, №7, S. 58-60
164. Hilt, M. et al.: besserlackieren 2017. V. 19, №12, S. 4
165. Sound, I.: Laborpraxis 2017. V. 42, №7/8, S. 68-70
166. Hupach, S. et al.: Laborpraxis 2017. V. 42, №7/8, S. 68-70
167. Walz, P. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №7/8, S. 1624-2626
- 168] Timmermann, E.-H.: besser lackieren 2017. V. 19, №13, S. 10
169. Freudendahl, D. et al.: Werkstoffe in der Fertigung 2017. V. 4, №4, S. 3
170. Anon: MO Magazin für Oberflächentechnik 2017. V. 72, №7-8, S. 24-25
171. Holländer, U. et al.: Schweissen und Schneiden 2017. V. 69, №7, S. 520-530
172. Gutmann, T.: JOT 2017. V. 57, №10, S. 36-39
173. Koblenzer, G.: JOT 2017. V. 57, №10, S. 40-42
174. Emmerich, J.: JOT 2017. V. 57, №10, S. 54-56
175. Schulz, D.: JOT 2017. V. 57, №10, S. 68-70
176. Hertel, S. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №8, S. 1550-1568
177. Mydgalska, M. et al.: ochronaprzedkorozja 2017. V. 60, №7, S. 218-222
178. Checmanowski, J.G. et al.: ochronaprzedkorozja 2017. V. 60, №8, S. 222-225
179. Pennington, T.: productsfinishing 2017. V. 81, №10, S. 16-18
180. Guo, D. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №2, S. 90-96
181. Ghanari, M. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №3, S. 114-120
182. Alashgari, S. et al.: Trans. IMF 2017. V. 94, №3, S. 32-42
183. Fischer, S.M.: Oberflächen Polysurfaces 2017. V. 58, №3, S. 16-37
184. Court, S. et al.: Itrans. IMF 2017. V. 93, S. 97-105
185. Sterna, M.: GIT 2017. V. 61, №7, S. 20-22
186. Schmidt, H.: Futur 2017. V. 18, №2, S. 8-9
187. Sadhra, S. et al.: AIFM GalvanoTecnica e nuovefiniture 2017. V. 27-68, №3, S. 156-164
188. Kruse, A.: GIT 2017. V. 61, №7, S. 14-18
189. Epping, M. Futur 2017. V. 18, №2, S. 6-7
190. Pfeiffer, K.: metallbau 2017. №7-8, S. 47-49
191. Koch, S.: Aluminium International Today 2017. V. 30, №4, S. 15-16
192. Bender, A.: JOT 2017. V. 57, №8, S. 46-48
193. Pfeiffer, K.: metallbau 2017. №7-8, S. 11-19

194. Heermann, J.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №8, S. 1610-1619
195. Busskamp, B.: JOT 2017. V. 57, №10, S. 100-101
196. Frick, W.: SMM 2017. V. 118, №20, S. 69-72
197. Anon: SMM 2017. V. 118, №19, S. 75-77
198. Ji, L.X. et al.: Trans. IMF 2017. V. 94, №3, S. 49-56
199. Torabinejak, V. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №4, S. 190-196
200. Fukuda, K. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №4, S. 203-207
201. Zhang, H. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №4, S. 185-189
202. Gasch, M.: PLUS 2017. V. 19, №10, S. 2758-2760
203. Rahn, A.: PLUS 2017. V. 19, №10, S. 1794-1798
204. Rahn, A.: PLUS 2017. V. 19, №10, S. 1803-1815
205. Hickel, T. et al.: Stahl und Eisen 2017. V. 137, №7, S. 161
206. Nowosielski et al.: ochronaprzedkorozja 2017. V. 60, №6, S. 186-192
207. Landwehr, I. et al.: JOT 2017. V. 57, №8, S. 16-19
208. Reiter, F.: JOT 2017. V. 57, №7/8, S. 30-31
209. Scheffels, G.: JOT 2017. V. 57, №8, S. 21-25
210. von Steeg, A.: JOT 2017. V. 57, S. 26-28
211. Anon: JOT 2017. V. 57, №8, S. 36-37
212. Pennington, T.: products finishing 2017. V. 81, №10, S. 20-23
213. Bikultschius, G. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №4, S. 226-232
214. Werner, M. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №10, S. 1970-1981
215. Schröter, J.U.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №10, S. 2104-2106
216. Hupach, S.: GIT 2017. V. 61, №9, S. 29-32
217. Hilborne, V. et al.: Trans. IMF 2017. V. 94, №3, S. 24-31
218. Hensel, U.: metallbau 2016. 7-8, S. 6-9
219. Friedrichkeit, H.J.: PLUS 2017. V. 19, №8, S. 1375-1379
220. Hauck, E. et al.: Oberflächen Polysurfaces 2017. V. 58, №3, S. 6-8
221. Böttger-Hiller, F. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №10, S. 1990-1996
222. Gabe, R.: Trans. IMF 2017. V. 94, №1, S. 8-12
223. Diessler, A. et al.: Erzmetall World of Metallurgy 2017. V. 70, №5, S. 26-27
224. Anon.: Metall 2017. V. 71, №10, S. 394-397
225. Hansal, W.E.G. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №10, S. 1964-1969
226. Momber, A.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №10, S. 2062-2064
227. Kaboul, A. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №2, S. 106-113
228. Mammoun-Fellach et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, № 5, S. 261-268
229. Kauer, M.: Oberflächen Polysurfaces 2017. V. 58, №3, S. 9-11
230. Schenk, A.J.: products finishing 2017. V. 81, №3, S. 1224-1226
231. Gabe, D. et al.: Trans. IMF 2017. V. 93, S. 71-72
232. Moritz, E.: JOT 2017. V. 57, №10, S. 92-95
233. Farshbaf, P.A. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №5, S. 269-274
234. Koinarowska, D.: ochronaprzedkorozja 2017. V. 60, №9, S. 300-305
235. Fechner, M. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №10, S. 1982-1989
236. Kuczynska, H. et al.: ochronaprzedkorozja 2017. V. 60, №9, S. 295-299
237. Donadze, M. et al.: Trans. IMF 2017. V. 94, №3, S. 16-23
238. Ruzickova, S. et al.: Metall 2017. V. 71, №10, S. 398-400
239. Friedrichkeit, H.J.: PLUS 2017. V. 19, №10, S. 1742-1745
240. Schaab, A.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №10, S. 1998-2002
241. Koblenzer, G.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №10, S. 2003-2005
242. Anon.: SMM 2017. V. 118, №21/22, S. 83-85
243. Wöhrle, O. et al.: besserlackieren 2017. V. 19, №16, S. 3
244. Anon.: moMagazin für Oberflächentechnik Spezial Reinigung 2017, S. 12-16
245. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik Spezial Reinigung 2017, S. 18-20
246. Anon.: Werkstoffein der Fertigung 2017. V. 4, №5, S. 20
247. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik Spezial Reinigung 2017. S. 18-20
248. Azizi, F. et al.: Trans. IMF 2017. V. 94, №3, S. 43-48
249. Monev, M. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №5, S. 255-260
250. Riechmann, H. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №2, S. 73-77
251. Leisner, P. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №2, S. 73-77
252. Elar, S. et al.: Materials Sciences and Engineering Technology Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 2017. V. 46, №6, S. 785-791
253. Pary, P. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №2, S. 83-89
254. Fashu, S. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №5, S. 217-225
255. Egetenmeyer, A. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №1, S. 9-19
256. Zabludovskiy, A. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №6, S. 337-341

257. Haque, E. et al.: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 2017. V. 27/68, №4, S. 216-220
258. Endrikat, et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №11, S. 2179-2188
259. Georgiou, E.P. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №6, S. 300-308
260. Böck, R. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №11, S. 2189-2198
261. Seidl, L. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №11, S. 2201-2214
262. Pennington, T.: productsfinishing 2017. V. 81, №1, S. 14-18
263. Choudhary, R.K. et al.: Trans, IMF 2017. V. 95, №4, S. 197-202
264. Hilt, M. et al.: besser lackieren 2017. V. 19, №16, S. 6
265. Boshkov, N. et al.: Trans. IMF 2017. V. 93, №6, S. 316-320
266. Bobzin, K. et al.: Materials Sciences and Engineering Technology Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 2017. V. 46, №9, S. 92-935
267. Dhaker, B. et al.: Trans. IMF 2017. V. 93, №6, S. 321-327
268. All, H.O.: Trans, IMF 2017. V. 95, №6, S. 296-299
269. Nasiri Vatan, H. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №8, S. 308-325
270. Aligamowa, M.W. et al.: Fizikochimija powerchnosti i zaschtschita materialov 2017. V. 53, №5, S. 499-502
271. Bringhurst, Z.: productsfinishing 2017. V. 81, №11, S. 26-31
272. Anon: Draht. 2016. №5, S. 32-33
273. Günther, A.: besser lackieren 2017. V. 19, №16, S. 16
274. Anon.: SMM 2017. V. 118, №27, S. 74-76
275. Boulouchem, K.: SMM 2017. V. 118, №22, S. 6-7
276. Baumgart, B.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №11, S. 2281-2291
277. Heinzemann, E.: SMM 2017. V. 118, №10, S. 56-59
278. Schweda, S.: MO Magazin für Oberflächentechnik. 2017. №9, S. 28-31
279. Anon.: SMM 2017. V. 118, №23, S. 42-46
280. Friedrichkeit, H.J.: PLUS 2017. V. 19, №11, S. 1932-1933
281. Anon.: PLUS 2017. V. 19, №11, S. 1930-1933
282. Gasch, M.: PLUS 2017. V. 19, №11, S. 1945-1947
283. Dyck, T.: PLUS 2017. V. 19, №11, S. 2001-2007
284. Anon.: oppervlaktetechnieken 2017. V. 61, №9, S. 18-19
285. Vieser, F.: oppervlaktetechnieken 2017. V. 61, №9, S. 26-27
286. Horschig, J.: besser lackieren 2017. V. 19, №16, S. 7
287. Günther, A.: besser lackieren 19(2017)16. S. 7
288. Varinder, K. et al.: AIFM GalvanoTecnica e nuove finiture 27/68(2017)4, S. 146-155
289. Greisinger, H. et al.: besser lackieren 2017. V. 19, №16, S. 4
290. Fröhlich, D.: Mechatronik 2017. V. 25, №9-1, S. 24-27
291. Pithan, T. et al.: Werkstoffe in der Fertigung 2017. V. 4, №5, S. 22-23
292. Stanford, K.: Aluminium 2017. V. 93, №10, S. 56-57
293. Reschke, S. et al.: Werkstoffe in der Fertigung 2017. V. 4, №5, S. 3
294. Zwinkau, R. et al.: JOT 2017. V. 57, №11, S. 62-65
295. Koblenzer, G.: JOT 2017. V. 57, №11, S. 56-58
296. Fechner, M. et al.: Galvanotechnik 2017. V. 108, №11, S. 2222-2225
297. Anon: SMM 2017. V. 118, №21, S. 36-38
298. Anon: JOT 2017. V. 57, №12, S. 38-29
299. Weise, M. et al.: JOT 2017. V. 57, №2, S. 40-45
300. Fritz, M.: MO Magazin für Oberflächentechnik 2017. V. 72, №11, S. 16-19
301. Anon.: Oberflächen Polysurfaces 2017. V. 58, №6, S. 28-29
302. Anon: Metall 2017. V. 71, №10, S. 394-397
303. Siebel, T.: lightweightdesign 2017. V. 10, №5, S. 1
304. Georgiou, B.P. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №6, S. 301-307
305. Lenzmann, C.: JOT Special Korrosionsschutz 2017, S. 10-11
306. Reschke, S. et al.: Werkstoffe in der Fertigung. 2017. №6, S. 3
307. Anon: Metall 2017. V. 71, №12, S. 484-485
308. Schwimmer, D. et al.: Metall 2017. V. 71, №11, S. 425-427
309. Horschig, J.: besser lackieren 2017. V. 19, №9, S. 4
310. Chaudbui, E.: Bulletin SEV/VSE 2017. №11, S. 4-27
311. Katieci, R.: Trans. IMF 2017. V. 96, №3, S. 41-45
312. Friedrichkeit, H.J.: PLUS 2017. V. 20, №1, S. 47-49
313. Paatsch, W.: Trans, IMF 2017. V. 94, №53, S. 338
314. Albrecht, T.: JOT 2017. V. 57, №11, S. 23-25
315. Miller, F.: weitervorn Das Fraunhofer Magazin. 2017. №1, S. 32-33
316. Hasenpusch, W.: Galvanotechnik 109(2018)№1, S. 737-742
317. Zimmer, M.: MO Magazin für Oberflächentechnik 2017. V. 72, №12, S. 50

318. Fischer, G.: *lightweightdesign* 2017. V. 10, №6, S 42-46
319. Guschlbauer, R. et al.: *Metall* 2017. V. 71, №11, S 448-451
320. Anon: *Aluminium* 2017. V. 93, №12, S. 54-55
321. Tibeto, D. et al.: *Metall* 2017. V. 71, №11, S. 450-455
322. Gegelmann, S.: *lightweightdesign* 2017. V. 10, №6, S.3437
323. Türpe, M.: *Metall* 2017. V. 71, №11, S. 437-441
324. Nakabara, H.: *PLUS* 2017. V. 19, №12, S. 2109-2122
325. Filipek, R. et al.: *ochronaprzedkorozja* 2017. V. 60, №11, S. 358-363
326. Günther, A.: *besserlackieren* 2017. V. 19, №19, S. 2
327. Owcvarek, E.: *ochronaprzedkorozja* 2017. V. 59, №11, S. 176-179
328. Kolodziej, J. et al.: *ochronaprzedkorozja* 2016. V. 59, №10, S. 330-336
329. Anon: *Metall* 2017. V. 71, №12, S. 386-387
330. Michels, D.: *besserlackieren* 2017. V. 19, №18, S. 6
331. Günther, A.: *besserlackieren* 2017. V. 19, №18, S. 8
332. Timmermann, E.A.: *JOT* 2017. V. 57, №11, S. 36-39
333. Blumenstengel, C.: *MO Magazin für Oberflächentechnik* 2017. V. 72, №12. S. 16-21
334. Wahmer, M. et al.: *besserlackieren* 2017. V. 19, №20, S. 6
335. Kunz, O. et al.: *Galvanotechnik* 2018. V. 109, №1, S. 35-42
336. Fechner, M. et al.: *Galvanotechnik* 2017. V. 108, №12, S. 2402-2408
337. Schmidt. M.: *besserlackieren* 2017. V. 19, №19, S. 7
338. Fath, A. et al.: *Galvanotechnik* 2017. V. 108, № 12, S. 2524-2527
339. Weber, K. et al.: *besserlackieren* 2017. V. 19, №19, S. 6
340. Weise, 1, et al.: *lightweightdesign* 2017. V. 10, №6. S. 10-15
341. Anon: *JOT* 2018. V. 58, №3, S. 49-53
342. Distel, T.: *JOT* 2018. V. 58, №2, S. 18-19
343. Anon.: *JOT* 2018. V. 58, №3, S. 56-57
344. Schulz, D.: *JOT* 2018. V. 58, №3, S. 66-68
345. Koblenzer, G.: *JOT* 2018. V. 58, №3. S. 70-73
346. Reinmüller, B.: *besserlackieren* 2018. V. 20, №4, S. 8
347. Schöberl, C. et al.: *Galvanotechnik* 2018. V. 109, №3, S. 470-473
348. Unruh, J.N.M.: *Galvanotechnik* 2018. V. 109, №3, S. 440-441
349. Frey, T.: *Galvanotechnik* 2018. V. 109, №3, S. 449-458
350. Brandes, M.: *A1FM GalvanoTecnica e nuovofiniture* 2018. V. 28/69, №1, S. 11-14
351. Krieg, P. et al.: *Galvanotechnik* 109(2018), S. 548-556
352. Gödeke. D.: *email* 2017. V. 65, №4, S. 2-7
353. Mugmaini, C. et al.: *Email-Mitteilungen* 2018. V. 66, №1, S. 8-13
354. Kirchner, P. et al.: *JOT* 2018. V. 58, №3, S. 58-59
355. Anon.: *BänderBlecheRohre* 2018. V. 59, №1, S. 52-53
356. Anon: *Aluminium* 2018. V. 94, №3, S. 56-57
357. Anon.: *PLUS* 2018. V. 20, №2, S. 474-476
358. Heermann, J.: *Galvanotechnik* 2018. V. 109, №3, S. 492-496
359. Hasenpusch, W.: *Galvanotechnik* 2018. V. 109, №1, S. 35-42
360. Körbulak, I.: *PLUS* 2018. V. 20, №3, S. 387-389
361. Friedriehkeit, H.J.: *PLUS* 2018. V. 20, №3, S. 408-409
362. Kahn, A.: *PLUS* 2018. V. 20, №1, S. 47-49
363. Dössel, K.F.: *JOT* 2018. V. 58, №3, S. 10-14
364. Bobzin, K.: *JOT* 2018. V. 58, №3, S. 16-19
365. Blumenstengel, C.: *MO Magazin für Oberflächentechnik* 2018. V. 73, №3, S.18-22
366. Gusarova, T. et al.: *Stahl und Eisen* 2018. V. 138, №2, S. 46-47
367. Quastafiero, A.: *GIT* 2018. V. 62, №2, S. 14-15
368. Strozinska, M. et al.: *GIT* 2018. V. 62, №3, S. 26-27
369. Anon.: *JOT* 2018. V. 58, №3, S. 76-82
370. Timmermann, E.-P.: *besser lackieren* 2018. V. 20, №4, S. 16
371. Nowotny, R.: *Bulletin SEV/VSE*. 2017. №11, S. 20-27
372. Koroschenk. C.: *Bänder Bleche Rohre* 2018. V. 59, №1, S. 20-23
373. Anon.: *Bänder Bleche Rohre* 2018. V. 59, №1, S. 38-39
374. Anon.: *Metall* 2018. V. 72, №3, S. 70-74
375. Barton, C. et al.: *HTM* 2018. V. 73, №1, S. 13-26
376. Elendt, N. et al.: *HTM* 2018. V. 73, №1, S. 3-12
377. Decho, H. et al.: *HIM* 2018. V. 73, №1, S. 41-51
378. Abraschov, A.A. et al.: *galvanotechnika i obrabotkapoverchnosti* 2017. V. 27, №4, S. 4-9
379. Anon.: *Technische Rundschau* 2018. V. 110, №4, S. 66-64
380. Aza, M. et al.: *Trans. IMF* 2018. V. 96, №3. S. 263-268
381. Jelinek, T.W.: *galvanotechnika i obrabotka poverchnosti* 2018. V. 26, №1, S. 8-10
382. Smirnov, K.N. et al.: *galvanotechnika i obrabotka poverchnosti* 2018. V. 26, №1, S. 11-15
383. Herden, M. et al.: *Galvanotechnik* 2018. V. 109, №3, S. 460-466
384. Anon. *metallbau*. 2018. №2-3, S. 18-19

385. Meerengo, C. et al.: Email-Mitteilungen 2018. V. 66, №1, S. 18-23
386. von Schleinitz, T. et al.: Galvanotechnik 2018. V. 109, №5, S. 889-894
387. Bobzin, K. et al.: Galvanotechnik 2018. V. 109, №5, S. 873-884
388. Ali, H.O.: Trans. IMF 2017. V. 95, №3, S. 290-296
389. Liu, S. et al.: Trans. IMF 2015. V. 93, №3, S. 137-144
390. Kornprobst, T. et al.: Galvanotechnik 2018. V. 109, №8, S. 1030-1035
391. Liechti, J.: JOT 2018. V. 58, №5, S. 8
392. Petrat, T.: Futur 2018. V. 20, №1, S. 16-17
393. Reuber, M. et al.: Technische Rundschau 1 2018. V. 10, №4, S. 68-70
394. Poschmann, H.: PLUS 2018. V. 20, №5, S. 772-777
395. Friedlichkeit, H.J.: PLUS 2018. V. 20, №5, S. 785-788
396. Bayer, C.F. et al.: PLUS 2018. V. 20, №5, S. 806-815
397. Nevmysulina, Ch.A. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 2018. V. 26, №1, S. 19-23
398. Uhlig, T. et al.: Schweissen und Schneiden 2018. V. 70, №5, S. 218-225
399. Timmermann, E.-H.: JOT 2018. V. 58, №5, S. 18-19
400. Wanser, M. et al.: besser lackieren 2018. V. 20, №6, S. 4
401. Hoffmann, D. et al.: besser lackieren 2018. V. 20, №7, S. 2
402. Onolinger, R. et al.: JOT 2018. V. 58, №5, S. 36-39
403. Nekrasova, N.E. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 2017. V. 25, №4, S. 4-9
404. Benra, I. et al.: lightweightdesign 2018. V. 11, №1, S. 10-15
405. Schöhle, D. et al.: PLUS 2018. V. 20, №5, S. 876-883
406. Budrejko, E.N.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 2018. V. 26, №1, S. 36-41
407. Smirnov, K.N. et al.: galvanotechnika i obrabotkapoverchnosti 2018. V. 26, №4, S. 10-15
408. Wetlugin, A.A. et al.: galvanotechnika i obrabotkapoverchnosti 2016. V. 24, №4, S. 16-21
409. Hagmoradhi, M. et al.: Trans. IMF 2018. V. 94, №3, S. 158-162
410. Lakatos-Varany, M. et al.: Trans IMT'2017. V. 95, №3, S. 6-8
411. Imaz, N. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №1, S. 31-38
412. Schöngen, G.: Galvanotechnik 2018. V. 19, №5, S. 885-887
413. Fazil, S. et al.: Trans. IMF 2016. V. 94, №2, S. 90-98
414. Torabmejad, V et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №4, S. 190-196
415. Boshkov, N. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №3, S. 316-320
416. Leisner, P. et al.: Trans. IMF 2017. V. 95, №1, S. 25-30
417. Roshmann, M.H. et al.: Trans. IMF 2018. V. 96, №2, S. 10-17
418. Bikulcius, G. et al.: Trans. IMF 2018. V. 96, №3, S. 130-136
419. Kiriukhantsev-Koronev, Ph. et al.: Galvanotechnik 2018. V. 109, №4, S. 1044-1055
420. Ahlborn, D.: worldofmining 2018. V. 7, №2
421. von Unwerth, T. et al.: Galvanotechnik 109(2018)№5, S. 860-863
422. Anon: polrive. 2018. S. 20-22
423. Anon.: SMM 2018. V. 119, S. 20-25
424. Poschmann, H.: PLUS 2018. V. 20, №5, S. 365-372
425. Engler, T. et al.: Materials Sciences and Engineering Technology Material wissenschaft und Werkstofftechnik 2018. V. 47, №3, S. 264-272
426. Schmiedt, A. et al.: Materials Sciences and Engineering Technology Materialwissenschaft und Werkstofftechnik 2018. V. 47, №6, S. 249-263
427. Patholfahzade, N. et al.: Trans. IMF 2016. V. 94, №6, S. 328-335
428. Georg, A.: Galvanotechnik 2018. V. 119, №5, S. 854-867
429. Salykova, N.A. et al.: galvanotechnika i obrabotkapoverchnosti 2017. V. 25, №4, S. 4-9
430. Anon: Aluminium 2017. V. 93, №11, S. 48-52
431. Kahn, S.: empaquarterly 2018. V. 60, №4, S. 6
432. Fedosowa, A.A. et al.: galvanotechnika i obrabotka poverchnosti 2018. V. 26, №1, S. 16-18
433. Anon.: MO Magazin für Oberflächentechnik 2018. V. 73, №7-8, S. 30-31
434. Hansen, I. et al.: Galvanotechnik 2018. V. 109, №7, S. 1658-1666
435. Cieslak, G. et al.: ochronaprzedkorozja 2017. V. 60, №7, S. 315-317
436. Anon.: Galvanotechnik 2018. V. 119, №8, S. 1672-1677
437. Siebel, F.: lightweightdesign 2017. V. 10, №5, S. 1
438. Anon.: Email-Mitteilungen 2017. V. 65, №6, S. 90-94
439. Anon: Oberflächen Polysurfaces 2017. V. 58, №6, S. 9-11
440. Sarrazy, K. et al.: Email-Mitteilungen 2018. V. 65, №5, S. 81-87
441. Kurtz, O. et al.: Galvanotechnik 109(2018)№12, S. 2410-2413
442. Vieweger, U.: Galvanotechnik 109(2018)№12, S. 2414-2424

УДК 620.193.01

О зависимости потенциала начала пассивации серебра при анодной его поляризации от состава раствора

© Ю.П. Перельгин, С.Ю. Киреев

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет»,
440026, г. Пенза, РФ, ул. Красная, 40. Тел/факс: (841-2) 36-82-70,
e-mail: pyp@pnzgu.ru

Ключевые слова: анодное поведение серебра, галогениды, хроновольтамперометрическая кривая.

Получено уравнение зависимости потенциала пика, наблюдаемого на хроновольтамперометрической кривой анодного растворения серебра, от скорости развертки потенциала, концентрации галогенид-иона и произведения растворимости галогенида серебра.

Depending on the potential of the beginning of passivation of silver during anodic polarity from composition of the solution

© Yu. P. Perelygin, S. Yu. Kireev

Penza state University, 440026, Penza, ul. Red, 40. Tel/Fax: (841-2) 56-51-22,
e-mail: pyp@pnzgu.ru

Key words: anodic behavior of silver, halogenides, chronovoltammetric curve.

The equation of dependence of the peak potential observed on the chronovoltamperometric curve of anodic dissolution of silver on the potential sweep rate, the concentration of the halide ion and the solubility product of silver halide is obtained.

Введение

Изучение анодного поведения металлов в растворах электролитов связано с большим вниманием к повышению их коррозионной стойкости, экологически безопасным методам производства, а также с исследованием теоретических проблем перехода металла в пассивное состояние [1-4].

Одной из основных количественных оценок анодного процесса является величина потенциала начала пассивации металла (потенциал анодного пика), который зависит от состава раствора и материала электрода [1 - 4].

При начальной анодной поляризации происходит растворение металла и при определенном анодном потенциале у поверхности анода происходит образование соли или гидроксида, концентрация которого превышает растворимость соли или гидроксида. Последнее приводит к покрытию материала анода практически нерастворимым в растворе оксидом или солью и его пассивации [1-9].

Очевидно, чем меньше произведение растворимости соли или гидроксида металла, тем при более отрицательном потенциале анода происходит его пассивация.

В качестве примера для подтверждения данного соображения в таблице приведены значения потенциалов пика, начала пассивации серебряного анода в различных растворах и произведение растворимости соли, которое покрывает серебро, т.е. обеспечивает его пассивацию.

Методом прямой вольтамперометрии на обновляемом серебряном электроде в присутствии галогенид-ионов в области их концентраций от 10^{-4} до 10^{-1} М в $0,05$ М H_2SO_4 установлено, что анодный пик в присутствии I^- , Br^- и Cl^- наблюдается при потенциалах $-0,15$, $0,08$ и $0,22$ В (рис. 1) [9]. Эти значения полностью совпадают с величиной стандартного электродного потенциала для соответствующей окислительно-восстановительной реакции $AgX \leftrightarrow Ag + X^-$ [10].

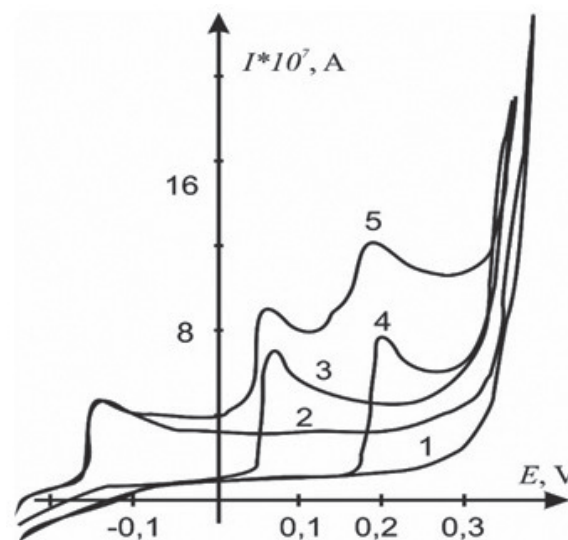


Рис. 1. Вольтамперометрические анодные кривые на обновляемом серебряном электроде в фоновом электролите $0,05$ М H_2SO_4 (1), а также в раздельном Cl^- (4), Br^- (3) и I^- (2) и совместном их (5) присутствии [9]
Fig.1. Anodic voltamperograms on a renewable silver electrode in $0,05$ m H_2SO_4 (1) and in the presence of Cl^- (4), Br^- (3), I^- (2) and their mixture (5) [9]

Теоретический раздел

Известно [11], что при хроновольтамперометрических исследованиях зависимость анодного тока (i) от потенциала электрода описывается уравнением следующего вида:

$$i = zFk_e \exp\left(\frac{\beta z F (E_0 + vt)}{RT}\right)$$

где z - число электронов принимающих участие в электрохимической реакции растворения металла на аноде, F - постоянная Фарадея, k - стандартная константа скорости электрохимической реакции, β - коэффициент переноса, E_0 - равновесный потенциал, v - скорость развертки потенциала и t - время.

За время электролиза dt через анод пройдет следующее количество электричества (q)

Таблица. Значения потенциалов пика начала пассивации серебряного анода в различных растворах и произведение растворимости оксида и соли
Table. Peak potentials and passivation start of silver in various solutions a solubility products of oxide and salts

Оксид/Соль Oxide/salt	Ag_2O (Ag^+ , OH^-)	$AgCl$	Боратно-фосфатно-карбонатный электролит Borate-phosphate-carbonate bath $AgCN$
K_s [9]	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$1.78 \cdot 10^{-10}$	$1.4 \cdot 10^{-16}$
Потенциал пика-начала пассивации, В Peak potential – passivation start	0,6 [6]	0,45 [7]	0,36 [8]

$$i dt = zFk e^{((\beta zF(E_0 + vt))/RT)} dt.$$

Интегрирование данного уравнения по времени от 0 до времени t, при котором наступает максимум на вольтамперной кривой анодного растворения серебра

$$\int_0^t i dt = \int_0^t zFk e^{\left[\frac{\beta zF(E_0 + vt)}{RT}\right]} dt$$

приводит к следующей зависимости количества пропущенного электричества (q) через единицу поверхности анода при котором наблюдается E_{max} :

$$q = k \frac{RT}{\beta v} e^{\frac{\beta zF(E_0 + vt)}{RT}}$$

Принимаем, что анодный выход по току серебра равен 100%. Разделив левую и правую часть последнего уравнения на h (толщина прианодного слоя в котором происходит химическая реакция $Ag^+ + \Gamma^- = Ag\Gamma$), и, умножив на электрохимический эквивалент серебра (\mathcal{E} , моль/Кл) получим уравнение для расчета концентрации ионов серебра в прианодном пространстве

$$[Ag^+] = \frac{q\mathcal{E}}{h} = k \frac{RT\mathcal{E}}{\beta v h} e^{\frac{\beta zF(E_0 + vt)}{RT}}$$

Поскольку увеличение потенциала анода, а, следовательно, и процесс растворения серебра протекают достаточно быстро, то диффузией ионов серебра из прианодного пространства в объем раствора можно пренебречь.

Умножив левую и правую часть последнего уравнения на концентрацию ионов галогена (Γ^-) в растворе получим следующее уравнение:

$$[Ag^+][\Gamma^-] = [\Gamma^-] k \frac{RT\mathcal{E}}{\beta v h} e^{\frac{\beta zF(E_0 + vt)}{RT}}$$

Известно, что осадок выпадает только тогда, когда произведение концентраций ионов больше или равно произведению растворимости, заменяем в левой части последнего уравнения произведение концентраций ионов серебра и галогена на K_s , получим следующее уравнение

$$[Ag^+][\Gamma^-] = [\Gamma^-] k \frac{RT\mathcal{E}}{\beta v h} e^{\frac{\beta zF(E_0 + vt)}{RT}} = K_s$$

из которого можно получить уравнение зависимости $E_{max} = (E_0 + vt)$ от концентрации иона галогена в растворе, произведения растворимости и скорости развертки потенциала:

$$E_{max} = \frac{2,3RT}{\beta zF} \left[\lg K_s - \lg \left(k \frac{RT\mathcal{E}}{\beta h} \right) - \lg [\Gamma^-] + \lg v \right] \quad (1)$$

Данное уравнение в части влияний скорости развертки потенциала и концентрации галогенид иона на потенциал максимума на хроновольтамперометрической зависимости совпадает с уравнением, полученным с использованием кинетических уравнений растворения

металла и образования малорастворимого соединения на поверхности анода [12], но в котором не учтено влияние произведения растворимости соли. Потенциал максимума анодного окисления металла, как следует из уравнения (1) и уравнения приведенного в [12] имеет линейную зависимость от логарифма скорости развертки потенциала, а, не от квадратного корня из скорости развертки потенциала, наблюдаемой при медленной стадии диффузии [11].

Из последнего уравнения следует, что чем меньше величина K_s и скорость развертки потенциала и больше концентрация галогена, тем при более низком значении потенциала наступает пассивация анода.

На рис. 2 (прямая 1) приведена зависимость величины потенциала анодного пика начала пассивации от логарифма произведения растворимости соли серебра (значения $K_s(AgCl)$ $1,8 \cdot 10^{-10}$, $K_s(AgBr)$ $5,08 \cdot 10^{-13}$, $K_s(AgJ)$ $2,3 \cdot 10^{-16}$ заимствованы из [10]).

Математическая обработка приведенных в [9] данных позволила установить, что между логарифмом произведения растворимости солей и величиной потенциала анодного пика, т.е. потенциала начала пассивации (E_{max}) имеется следующая зависимость:

$$E_{max} = 0,841 + 0,063 \lg K_s.$$

Аналогичная зависимость обнаружена и в 0,1 М растворах K_2SO_4 , $NaNO_3$, $HClO_4$, $NaClO_4$, CH_3COONa , $NaOH$ в присутствии ионов Cl^- , Br^- или I^- [9].

С увеличением концентрации галогенид-ионов в растворе концентрация ионов серебра, при

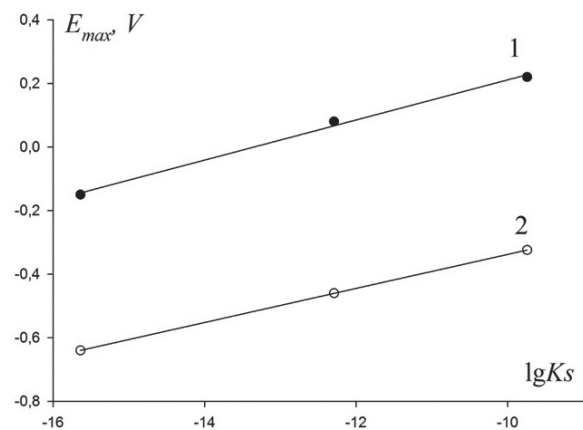


Рис. 2. Зависимость величины потенциала анодного пика начала пассивации (1) и потенциала максимума пика на вольтамперных кривых катодного осаждения серебра из его галогенидов (2), находящегося на поверхности серебряного электрода, от логарифма произведения растворимости соли серебра

Fig.2. Anodic peak of passivation start and maximum peak (1) and maximum peak for the dissolution of silver halides (2) as functions of silver salts lay of solubility product

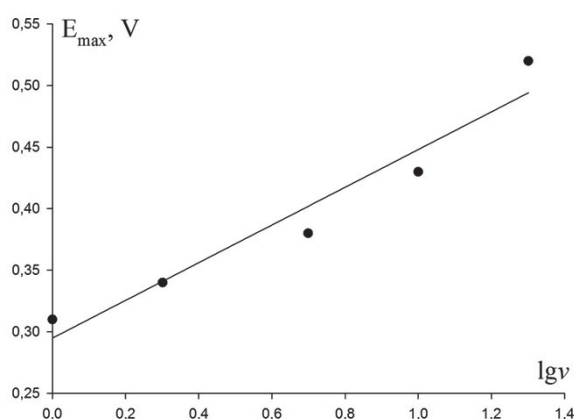


Рис. 3. Зависимость потенциала пика начала пассивации серебра от логарифма скорости развертки потенциала (v)
Fig.3. Silver peak potential of passivation start as a function of potential sweep rate (v)

которой начинает выпадать осадок галогенида серебра в прикатодном пространстве и на поверхности электрода, уменьшается. Потенциал пика начала пассивации при этом смещается в сторону более отрицательных значений потенциалов [9, 12], что также согласуется с уравнением (1).

Используя данные приведенные в [8, стр. 86], на рис. 3 представлена зависимость потенциала пика начала пассивации анода из серебра от логарифма скорости развертки потенциала при концентрации дицианоаргентата в растворе 0,5 моль/л. Математическая обработка этих данных методом наименьших квадратов позволила получить следующее уравнение:

$$E_{\max} = 0,294 + 0,166 \lg v.$$

Таким образом, уравнение (1) качественно достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными по влиянию вида соли галогенида серебра, скорости развертки потенциала и концентрации галогена в растворе на потенциал пика-начала пассивации анода из серебра.

Следует отметить, что потенциал максимума пика (E_{\max}) на вольтамперных кривых катодного осаждения серебра из галогенида серебра

находящегося на поверхности серебряного электрода, также зависит от произведения растворимости галогенида серебра. Так в 0,05 моль/л растворе серной кислоты, при концентрации хлорид, бромид и иодид ионов 10^{-5} моль/л, максимумы наблюдаются при потенциалах -0,32, -0,46 и -0,64 В соответственно [9]. По-видимому, это обусловлено тем фактом, что с уменьшением произведения растворимости галогенида серебра, равновесный потенциал электрода из серебра, покрытый его галогенидом и находящийся в растворе соли галогенида смещается в сторону более отрицательных значений [10].

Математическая обработка приведенных данных позволила установить, что между логарифмом произведения растворимости солей и потенциалом максимума пика на вольтамперных кривых растворения галогенидов серебра имеется линейная зависимость (рис.2, прямая 2), которая описывается уравнением следующего вида

$$E_{\max} = 0,198 + 0,054 \lg K_s$$

Очевидно, можно предположить, что аналогичные зависимости должны наблюдаться и на других металлах.

Выводы

Получено уравнение зависимости влияния скорости развертки потенциала, концентрации галогенид-иона и произведения растворимости галогенида серебра на потенциал пика-начала пассивации серебра наблюдаемого на хроновольтамперометрической кривой анодного растворения серебра. Уравнение достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными, приводимыми в современной литературе, и может быть использовано для определения состава раствора и анодного потенциала металла, при котором наступает его пассивация.

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки РФ № 10.6563.2017/8.9.

Литература

1. Kal'nyi D. B., Kokovkin V. V. and Mironov I. V. On Anodic Dissolution of Silver Coatings Deposited on Base Metals //Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. V. 85, № 1, P. 57-61.
2. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., Kuznetsova T. Kinetic peculiarities of anodic dissolution of silver and Ag-Au alloys under the conditions of oxide formation// Corrosion Science. 2007. V. 49, P. 4523-4541.

References

1. Kal'nyi D. B., Kokovkin V. V. and Mironov I. V. On Anodic Dissolution of Silver Coatings Deposited on Base Metals //Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. V. 85, № 1, P. 57-61.
2. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., Kuznetsova T. Kinetic peculiarities of anodic dissolution of silver and Ag-Au alloys under the conditions of oxide formation// Corrosion Science. 2007. V. 49, P. 4523-4541.

3. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов / И. Л. Розенфельд. – М.: Металлургия, 1970. – 448 с.
4. Томашов Н. Д. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М.: Металлургия, 1986. – 359 с.
5. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. – М.: Физматлит, 2006. – 376 с.
6. Bayesov A., Tuleshova E., Tukibayeva A., Aibolova G. and Baineyeva F. Electrochemical Behavior of Silver Electrode in Sulphuric Acidic Solution During Anodic Polarization//Oriental journal of chemistry. 2015. V. 31, № 4, P. 1867-1872.
7. Новые проблемы современной электрохимии. Под редакцией Дж. Бокриса. М. Изд-во Иностранной литературы. 1962. 462 с.
8. Берсирова О.Л., Бык С.В., Кублановский В.С. Электроосаждение серебра: Монография. – Киев: МИЦ МЕДИНФОРМ, 2013 – 168 с.
9. Александрова Т.П., Клетеник Ю.Б. Прямая вольтамперометрия галогенид-ионов на твердых обновляемых электродах. //Журнал аналитической химии. 1998. Т. 53, №7. С. 744-748.
10. Константы неорганических веществ: справочник/Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко; Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Дрофа, 2006. 685 с.
11. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир. 1974. 552 с.
12. Брайнина Х.З., Маурер В.И. Электрорастворение металлов с поверхности индифферентного электрода//Электрохимия. 1974. Т. 10, №6, С. 917-921.
3. Rosenfeld, I. L. Corrosion and protection of metals / I. L. Rosenfeld. – Moscow: Metallurgy, 1970. – 448 p.
4. Tomashov, N. D. corrosion Theory and corrosion resistant structural alloys / N. D. Tomashov, G. P. Chernova. – Moscow: Metallurgy, 1986. – 359 p.
5. Semenova I. V., Florianovich G. M., Khoroshilov A.V. Corrosion and corrosion protection. – M.: Fizmatlit, 2006. – 376 p.
6. Bayesov A., Tuleshova E., Tukibayeva A., Aibolova G. and Baineyeva F. Electrochemical Behavior of Silver Electrode in Sulphuric Acidic Solution During Anodic Polarization//Oriental journal of chemistry. 2015. V. 31, № 4. P. 1867-1872.
7. New problems of modern electrochemistry. Edited by J. Boris's. M. Publishing house of Foreign literature. 1962. 462 p.
8. Bersirov O. L., Bull, S. V., kublanovsky V. S. Electrodeposition of silver]. – Kiev: MITS MEDINFORM, 2013, 168 p.
9. Aleksandrova T. P., Y. B. Kletenik Video voltammetry halide ions on solid electrodes updated. //Journal of analytical chemistry. 1998. T. 53, №7. P. 744-748.
10. Constants of inorganic substances: Handbook/R. A. lidin, L.L. Andreeva, V. A. Molochko; ed. R. A. lidin – M.: Drofa, 2006.-685 p.
11. Galus Z. Theoretical bases of electrochemical analysis. M.: Mir. 1974. 552 P.
12. Brainin H. Z., Maurer V. I. Electrofactory metals from the surface of indifferent electrode// Electrochemistry, 1974, V. 10, №6. P. 917-921.

Сведения об авторах

Перельгин Ю. П. – д.т.н., профессор, зав. кафедрой химии

Киреев С.Ю. – д.т.н., профессор, кафедры химия

Information about authors

Perelygin Yu. P. – doctor of technical sciences, Professor, head Department of chemistry.

Kireev S. Yu. – doctor of technical sciences, Professor, Department of chemistry.

Для цитирования

Ю.П. Перельгин, С.Ю. Киреев. О зависимости потенциала начала пассивации серебра при анодной его поляризации от состава раствора // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 3. С. 15-19.

For citation

Yu. P. Perelygin, S. Yu. Kireev Depending on the potential of the beginning of passivation of silver during anodic polarity from composition of the solution // Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 3. P. 15-19.

УДК 541.138:540

Применение некоторых тонких гальванических покрытий для создания барьера десорбции водорода из палладия

© Л.Н. Солодкова, Б.Ф. Ляхов, С.В. Ващенко

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4. Тел. 8(495)9554687,
e-mail: LNS42@bk.ru

Ключевые слова: палладий, рений, кадмий, цинк, тонкие гальванические слои, электролиз, водород, абсорбция, десорбция.

Методом хроноамперометрии и термодесорбции исследовано влияние тонких (0,1-1 мкм) гальванических покрытий Re, Cd, Zn на абсорбцию и десорбцию водорода из палладиевой матрицы. Установлено, что тонкие (0,1-1 мкм) рениевые покрытия являются барьером для выхода водорода из Pd (рис.1, 2). Лучшими барьерными свойствами для выхода водорода из палладиевой матрицы являются покрытия (0,3-1 мкм) Cd (табл. 2) по сравнению с покрытиями Re (табл. 1) и Zn (табл. 3), они сохраняют их при температурах 200-250 °С в отличие от покрытий Zn.

Application of some thin galvanic coatings to create a hydrogen desorption barrier from palladium

© L.N. Solodkova, B.F. Lyakhov, S.V. Vashchenko

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 119071, Moscow, 31 Leninsky prospect, build.4

Key words: palladium, rhenium, cadmium, zinc, thin electroplated layers, electrolysis, hydrogen, absorption, desorption.

The effect of thin (0,1-1 μm) galvanic coatings Re, Cd, Zn on the absorption and desorption of hydrogen from the palladium matrix was studied by chronoamperometry and thermal desorption. It was shown that thin galvanic coatings of Re possess barrier properties with respect to hydrogen both during absorption and during its desorption from Pd substrate (Fig. 1, 2). When storing Pd / Re / Pd samples for 10 days in air, the rate of H_2 release from the Pd substrate is higher than in vacuum (Table. 3). This phenomenon is probably associated with the oxidation of hydrogen with oxygen on the surface of Pd or Re, which are catalysts for the oxidation of hydrogen. Thin (0,3-1 μm) Cd coatings have the best barrier properties and retain them at temperatures of 200–250 °C, unlike Zn coatings (Table. 3).

Введение

Одной из актуальных проблем водородной энергетики до сих пор является эффективное хранение водорода [1,2]. Наиболее перспективным направлением является электролитический способ насыщения водородом металлов и сплавов, способных аккумулировать водород. Эффективность электрохимического восстановления водорода, его адсорбция и абсорбция зависит от каталитической активности электродных материалов. Высокой активностью в катализе реакций электровосстановления и поглощения водорода, как известно, обладает палладий. Увеличения абсорбции водорода в Pd пытались достичь различными методами: синтезом композита Pd – одностенные углеродные трубки [4,5], соосаждением с другими металлами такими, как Pt, Ni, Rh, Ru, Re [6-8]. Принимая во внимание тот факт, что легирование Pd рением увеличивает его каталитическую активность [9,10], а также то, что электроосаждение Re сопровождается значительным выделением водорода (выход по току водорода 50-80%) [11], представляло интерес исследовать влияние Re на абсорбцию водорода Pd-подложкой, и оценить барьерные свойства Re в виде гальванического покрытия.

Известно, что при концентрации водорода в Pd ($H: Pd > 0,3$) имеет место самопроизвольный неконтролируемый уход водорода из Pd при комнатной температуре [12]. В связи с этим привлекательным является использование в качестве барьерного слоя тонкого гальванического покрытия, препятствующего выходу водорода из Pd. В качестве таких покрытий в данной работе использовали Cd и Zn. Эти покрытия, как известно, вызывают появление водородной хрупкости в стали, так как проникающий в сталь водород при нанесении таких покрытий невозможно удалить из стали через покрытие даже в условиях термообработки.

Методическая часть

В исследованиях использовали образцы из отожженной холоднокатаной Pd-фольги (99,99%, Nilaco Corp.) толщиной 50 мкм с рабочей поверхностью 5 см². Осаждение полублестящих Re-покрытий толщиной от 0,15 до 1,5 мкм проводили из водного раствора $KReO_4$ с концентрацией по Re 32 г/л, при комнатной температуре и плотности тока 50 мА/см². Выход по току Re составлял 33%. Для того чтобы поверхности образцов Pd и Pd/ Re обладали одинаковыми свойствами, на образцы Pd/ Re наносили электролитический слой Pd (0,1 мкм). Электроосаждение Pd вели из раствора $PdCl_2 \cdot H_2O$ с концентрацией по Pd 8,2 г/л на фоне 0,2 н. раствора HCl при плотности тока 5 мА/см².

Кадмиевые покрытия толщиной 0,3 или 1,1 мкм наносили на Pd – образец из трилонатного электролита состава, г/л: $CdSO_4$ 75-80, трилон Б 120-130, KOH 35-40, или из кислого электролита состава, г/л: CdO 20-30, H_2SO_4 40-75, блескообразующая добавка Лимеда БК -10 20-30 мл/л. Катодная плотность тока в обоих электролитах - 1 А/дм² при комнатной температуре, выход по току - 85-95%. В первом электролите осаждались матовые, а во втором – блестящие кадмиевые покрытия.

Цинковые покрытия толщиной 0,3 и 1,1 мкм наносили из щелочного электролита без добавок состава в г/л: ZnO 10 и NaOH 100, или из цианистого электролита состава, г/л: Zn 22, KCN 53, KOH 100, блескообразующая добавка БЦУ - 6 мл/л. Катодная плотность тока в обоих случаях составляла 1 А/дм², а выход по току 80-90%. Из первого электролита осаждались матовые покрытия, а из второго – блестящие.

В исследованиях образцы Pd и Pd/Re подвергались электрохимическому наводороживанию в 1 М NaOH при плотности тока 10 мА/см² в течение 1 часа, т.е. до полного насыщения образцов водородом ($H: Pd = 0,78$).

В случае кадмиевых и цинковых покрытий порядок проведения экспериментов был следующий: электрохимическое наводороживание Pd-образца в растворе 1М NaOH до $H: Pd = 0,5$, затем кадмирование или цинкование на толщину 0,3 или 1,1 мкм. После этого следовало вылеживание образца при комнатной температуре 2 мес., либо прогрев при температурах 200- 250°C в течение 1 часа. После вылеживания или прогрева гальваническое покрытие снимали химически Cd в растворе NH_4NO_3 (150 г/л), а Zn – в растворе NH_4NO_3 (100 г/л) и NH_4OH (550 г/л). После травливания Zn и Cd для удаления с поверхности Pd темной пленки образцы погружали на несколько секунд в раствор HNO_3 (1:3).

Количество водорода, поглощенного образцами, оценивали двумя независимыми методами: методом вакуумной термодесорбции [13] и методом хроноамперометрии (ХА) [14]. Метод ХА позволяет *in situ* определять количество водорода в образце путем полного окисления H₂ при анодной поляризации. В том же щелочном растворе 1М NaOH, где проводилось наводороживание образцов, осуществлялось окисление H₂ при потенциале (Е) -0,55В (Ag/AgCl). Потенциал окисления был предварительно установлен из вольтамперограмм (Е-І). Электрохимическая поляризация образцов осуществлялась с помощью потенциостата ІРС-Pro (разработка ИФХЭ РАН), управляемого компьютером. В настоящей работе концентрация водорода в Pd выражается атомным соотношением H:Pd, что

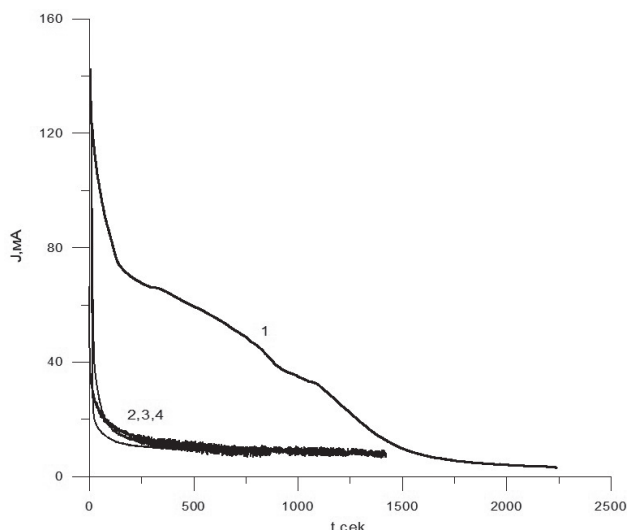


Рис. 1. Изменение тока окисления водорода (десорбция) во времени из Pd (1) и из Pd, покрытого Re (2). Толщина Re покрытия (мкм): 2 - 0,16; 3 - 0,48; 4 - 1,6. $E = -550$ мВ(Ag/AgCl)
Fig.1. The change in hydrogen oxidation current (desorption) in time from Pd (1) and from Pd coated with Re (2). Re coating thickness (μm): 2 - 0,16; 3 - 0,48; 4-1,6. $E = -550$ mV (Ag / AgCl)

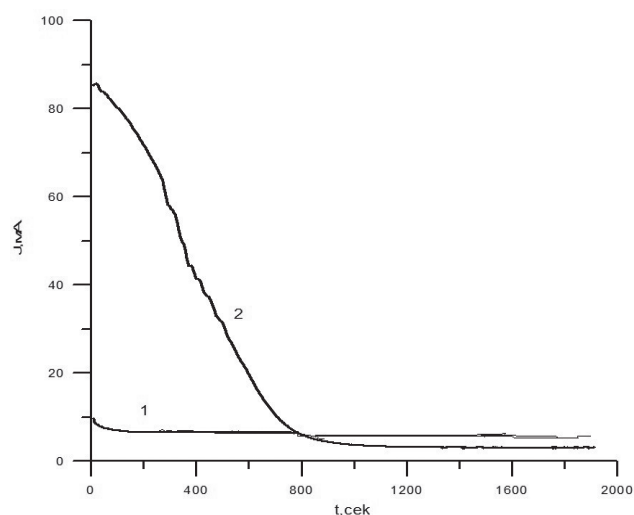


Рис. 2. Изменение тока окисления водорода во времени из Pd, покрытого Re (1) и из Pd после стравливания Re (2). $E = -550$ мВ. Толщина Re покрытия 0,80 мкм
Fig.2. The change in the current of hydrogen oxidation in time from Pd coated with Re (1) and from Pd after etching Re (2). $E = -550$ mV. Re coating thickness 0,80 μm

для Pd, поглощающего большое количество водорода, более удобно.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рениевые покрытия

На рис. 1 представлены ХА для образцов из палладиевой фольги, соответствующие изменению тока окисления водорода, поглощенного Pd при катодном наводороживании в 1М растворе NaOH, в отсутствие рениевого покрытия (кривая 1) и с покрытиями Re различной толщины (кр. 2-4). Видно, что для десорбции водорода и его окисления на Pd требуется значительное время (~30 мин.). При этом ток медленно снижается во времени. Количество электричества (Q), пошедшее на окисление водорода на Pd, составило 17-18 Кл/см², что соответствует атомному соотношению H:Pd = 0,78 и согласуется с данными, полученными ранее методом вакуумной экстракции [4].

Предварительно методом термодесорбции при 400°C было установлено, что при осаждении Re на Pd происходит наводороживание палладиевой основы. При этом, начиная с толщины Re покрытия 0,5 мкм, Pd полностью насыщается водородом до значения атомного соотношения H:Pd = 0.78 (85 см³ H₂ /г Pd), что соответствует предельному значению H:Pd, полученному при электролитическом наводороживании чистой палладиевой основы в 1 М NaOH.

В том случае, когда электрохимической десорбции подвергался образец Pd/Re/Pd, характер кривых ток-время сильно отличался от хроноамперограмм при обезводороживании Pd (рис. 1, сравн. кр. 1; 2-4). Практически уже через 1 мин. ток окисления водорода на Pd/Re/Pd достигает минимальных фоновых значений независимо от толщины Re покрытия. Q, идущее на окисление водорода, не превышает 0,4-0,6 Кл/см².

После стравливания Re в растворе HNO₃ наблюдается резкое увеличение тока окисления водорода, десорбирующегося из Pd (рис. 2, кр. 1 и 2), т. е. как бы снимается барьер в виде рениевого покрытия.

Представляло интерес оценить содержание водорода в Re после осаждения и при электролитическом наводороживании в 1 М растворе NaOH. В качестве подложки была выбрана платина (поверхность 5,0 см²), поскольку Pt не абсорбирует водород [8]. Характер кривых ток - время окисления водорода, поглощенного Re, на подложках Pt и Pd, были практически одинаковы, а Q (0,4-0,5 Кл/см²) - очень мало. Таким образом, Re поглощает очень мало водорода.

Представленные результаты ХА позволяют сделать вывод о том, что Re покрытия являются барьером для выхода водорода из палладиевой основы при комнатной температуре в условиях электрохимического окисления.

Этот вывод подтверждается также опытами по вылеживанию наводороженного Pd и насыщен-

Таблица 1. Изменение содержания водорода в Pd и Pd/Re/Pd при вылеживании на воздухе и в вакууме. Термодиффузионный метод
Table 1. Changes in hydrogen content in Pd and Pd / Re / Pd when staying in air and in vacuum. Thermal diffusion method

Тип образца Sample type	Исходный, H:Pd Original H:Pd	Воздух, 10 суток Air, 10 days	Вакуум, 10 суток Vacuum, 10 days
Pd	0,78	0,11	0,56
Pd/Re/Pd, Re – 0,8 мкм μm	0,78	0,46	0,68

Таблица 2. Количество водорода в Pd (в атомном соотношении H: Pd) после удаления кадмиевых покрытий

Table 2. The amount of hydrogen in Pd (in atomic ratio H: Pd) after removal of cadmium coatings

Тип кадмиевого покрытия Type of cadmium coating	Условия вылеживания Tracking Conditions		
	Комнатная температура, 2 мес. Room temperature, 2 months.	Прогрев 1 час при 200 °C Heating for 1 hour at 200°C	Прогрев 1 час при 250 °C Heating for 1 hour at 250 °C
Матовое, 0,3 мкм Dull, 0,3 μm	0,5	0,48	0,42
То же, 1,1 мкм The same 1,1 μm	0,5	0,50	0,48
Блестящее, 0,3 мкм Bright 0,3 μm	0,5	0,46	0,41
То же, 1,1 мкм The same 1,1 μm	0,5	0,49	0,46
Без покрытия Without coating	0,09	0	0

ной водородом системы Pd/Re/Pd с толщиной Re 0,8 мкм в течение 10 суток на воздухе и в вакууме (без доступа кислорода воздуха) и последующей регистрацией содержания водорода в Pd и системе Pd/Re/Pd термодиффузионным методом. Результаты экспериментов приведены в табл. 1. Из приведенных в табл. 1 данных видно, что Re покрытие заметно задерживает выход водорода из палладиевой матрицы. Следует отметить, что в воздушной атмосфере выход водорода из палладиевой матрицы осуществляется быстрее, чем в бескислородной атмосфере (в вакууме). Это, по-видимому, связано с тем, что присутствующий в воздухе кислород окисляет водород на поверхности катализатора (Pd, Re) или в порах покрытия, повышая таким образом скорость выхода водорода из палладиевой основы.

Для доказательства того, что Re покрытия служат барьером не только для выхода водорода из палладиевой основы, но и для проникновения водорода в Pd снаружи, был проведен следующий эксперимент. Образец Pd/Re/Pd (Re 0,8 мкм) подвергался термообработке в вакууме при 400 °C для удаления водорода, который сорбировался Pd основой в процессе гальванического нанесения Re

покрытия. После этого образец подвергался электролитическому наводороживанию в 1M растворе NaOH с последующим определением количества проникшего в Pd основу водорода методом ХА. Результаты исследования показали, что Q, идущее на окисление водорода в системе Pd/Re/Pd, не велико и составляет 0,8 Кл/см², что позволяет считать Re барьером для проникновения H₂ в Pd.

Кадмиевые покрытия

Результаты исследования барьерных свойств кадмиевых покрытий на выход водорода из наводороженного Pd (H:Pd=0,5) после 2-х месяцев вылеживания на воздухе представлены в таблице 2. Следует отметить, что матовое кадмиевое покрытие обладает лучшими свойствами, чем блестящее. Нулевое содержание водорода в Pd без покрытия достигается уже через 2-3 минуты при температуре 200°C.

Цинковые покрытия

Исследования барьерных свойств цинковых покрытий выходу водорода из наводороженного Pd (H:Pd=0,5) после 2-х месяцев вылеживания на воздухе, показывают, что, как и для кадмиевых

Таблица 3. Количество водорода в Pd (в атомном соотношении H:Pd) после удаления цинковых покрытий

Table. 3. The amount of hydrogen in Pd (in atomic ratio H:Pd) after removal of zinc coatings

Тип цинкового покрытия Type of zinc coating	Условия вылеживания Tracking Conditions		
	Комнатная температура, 2 мес. Room temperature, 2 months.	Прогрев 1 час при 200°C Heating for 1 hour at 200°C	Прогрев 1 час при 250°C Heating for 1 hour at 250°C
Матовое, 0,3 мкм Dull, 0,3 μm	0,5	0,39	0,30
То же, 1,1 мкм The same 1,1 μm	0,5	0,44	0,39
Блестящее, 0,3 мкм Bright 0,3 μm	0,5	0,37	0,27
То же, 1,1 мкм Glossy 0,3 μm	0,5	0,42	0,35

покрытий, матовые цинковые покрытия обладают несколько лучшими барьерными свойствами, чем блестящие (табл.3).

Выводы

1. Установлено наличие барьерных свойств у тонких гальванических рениевых покрытий.

2. Высказано предположение, что бо́льшая скорость выхода водорода из Pd и системы Pd/Re/Pd при вылеживании в воздушной атмосфере, чем

в вакууме, связана с окислением водорода кислородом на поверхности (или в трещинах) Pd или Re, являющихся катализаторами реакции окисления водорода.

3. Тонкие кадмиевые покрытия обладают наилучшими барьерными свойствами по сравнению с покрытиями Re и Zn и сохраняют свои барьерные свойства при повышенных температурах, при которых обычно подвижный водород уходит из не защищенного покрытиями Pd.

Литература

- Schlapbach L., Zuttel A. Hydrogen- storage materials for mobile applications.// Nature (London), 2001. V.414. P 353-356.
- Coontz R., Hanson B. Toward a Hydgen Economy // Science 2004. V. 305. p. 957-959.
- Becher C.R., Haluska M.,Hirscher M. Hydrogen storage carbon nanotubes//Physique 2003. V.4. P.1055-1059.
- Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саунин Е.И., Цивадзе А.Ю. Аккумуляция водорода одностенными углеродными нанотрубками, инкапсулированными в палладиевой матрице //ДАН. 2007. Т.414, №5. С. 640-644.
- Lipson A.G., Lyakhov B.F., Sauinin E.I., Solodkova L.N. and. Tsivadze A.Yu. Evidence for large hydrogen capacity in single- walled carbon nanotubes encapsulated by thin layeds onto a Pd substrate// Diamond and Related Materials. 2009. V.18. P. 984-989.
- Rosamilia J.M., Abys J.A., Miller B. Electrochemical hydrogen insertion into palladium and palladium- nickel thin films// Electrochim. acta. 1991. V.36, № 7, P. 1203-1208.

References

- Schlapbach L., Zuttel A. Hydrogen- storage materials for mobile applications.// Nature (London) 2001. V.414. P. 353-356.
- Coontz R., Hanson B. Toward a Hydgen Economy // Science 2004. V. 305. P. 957-959.
- Becher C.R., Haluska M.,Hirscher M. Hydrogen storage carbon nanotubes//Physique. 2003. V.4. P.1055-1059.
- Lipson A.G., Lyakhov B.F., Saunin E.I., Tsivadze A.Yu. Accumulation of hydrogen single-walled carbon nanotubes encapsulated in a palladium matrix // Doklady Physical Chemistry. 2007. V. 414, № 2. P.143-146
- Lipson A.G., Lyakhov B.F., Sauinin E.I., Solodkova L.N. and. Tsivadze A.Yu. Evidence for large hydrogen capacity in single- walled carbon nanotubes encapsulated by thin layeds onto a Pd substrate// Diamond and Related Materials. 2009. V.18. P. 984-989.
- Rosamilia J.M., Abys J.A., Miller B. Electrochemical hydrogen insertion into palladium and palladium- nickel thin films// Electrochim. acta. 1991. V.36, № 7. P. 1203-1208.

7. Lukaszewski M., Grden M., Czerwinski A. Hydrogen Electrosorption in Pd-Pt-Rh alloys. // J. Electroanalyt. Chem. 2004. V. 573 (1). P. 87-98.
8. Grden M., Piasek A., Koczorowski Z., Czerwinski A. Hydrogen Electrosorption in Pd-Pt alloys. // J. Electroanalyt. Chem. 2002. V. 532. P. 35- 42.
9. Дровосеков А.Б., Иванов М.В., Крутских В.М., Полукаров Ю.М. Влияние легирования сплавов никель-бор рением. // Электрохимия. 2010. Т.46, №2. С. 144-151.
10. Latusek M.P., Heimerl R. M., Spigarelli B. P., Holles J. H. Synthesis and characterization of supported bimetallic overlayer catalysts // Appl. Catal., A. 2009. 358. P. 79 -87.
11. Никитина А.А., Соминская З.М., Ваграмян А.Т. О механизме электроосаждения рения // ЖПХ. 1966. Т.39. С. 2248- 2254.
12. Ляхов Б.Ф., Солодкова Л.Н., Ващенко С.В., Бардышев И.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. О природе избыточного газовыделения при электрохимическом наводороживании палладия в щелочном растворе. // Физикохимия поверхности и защита материалов 2019. Т.55, №1. С.108-111.
13. Ляхов Б.Ф., Солодкова Л.Н., Ващенко С.В., Бардышев И.И., Цивадзе А.Ю. и др. Каталитическая активность системы палладий-водород в растворах сернокислой меди. // Теоретические основы химической технологии. 2014. Т.48, № 6. С. 645-650.
14. Солодкова Л.Н., Ляхов Б.Ф., Липсон А.Г., Цивадзе А.Ю. Определение гравиметрической плотности водорода методом циклической вольтамперометрии в одностенных углеродных нанотрубках, инкапсулированных палладием // ДАН. 2008. Т. 422, №4. С. 506-509.
7. Lukaszewski M., Grden M., Czerwinski A. Hydrogen electrosorption in Pd-Pt-Rh alloys. // J. Electroanalyt. Chem. 2004. V. 573 (1). P. 87-98.
8. Grden M., Piasek A., Koczorowski Z., Czerwinski A. Hydrogen electrosorption in Pd-Pt alloys. // J. Electroanalyt. Chem. 2002. V. 532. P. 35- 42.
9. Drovocekov A.B., Ivanov M.B., Krutskikh V.M., Polukarov Yu.M. Effect of alloying of nickel-boron rhenium alloys // Russian Journal of Electrochemistry. 2010. V.46, № 2. P. 136-143
10. Latusek M.P., Heimerl R. M., Spigarelli B. P., Holles J. H. Synthesis and characterization of supported bimetallic overlayer catalysts // Appl. Catal., A. 2009. 358. P.79 -87.
11. Nikitina A.A., Sominskaya Z.M., Vahramyan A.T. About the mechanism of electrodeposition rhenium // Journal of Applied Chemistry. 1966. V.39. P. 2248- 2254.
12. Lyakhov B.F., Solodkova L.N., Vashchenko S.V., Bardyshev I.I., Kotenev V.A., Tsivadze A.Yu. On the nature of excess gas evolution during electrochemical hydrogenation of palladium in an alkaline solution. // Protection of Metal and Physical Chemistry of Surfaces. 2019. V.55, № 1. P. 58-61.
13. Lyakhov B.F., Solodkova L.N., Vashchenko S.V., Bardyshev I.I., Tsivadze A.Yu., Chernyshov V.V. Catalytic Activity of the Palladium-Hydrogen System in Copper Sulfate Solutions. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2014. V.48, № 6. P. 793-798.
14. Solodkova L.N., Lyakhov B.F., Lipson A.G., Tsivadze A.Yu. Determination of the Gravimetric Density of Hydrogen by Cyclic Voltammetry in Single-Walled Carbon Nanotubes Encapsulated in Palladium // Doklady Physical Chemistry. 2008. V. 422, № 2. P. 261-264.

Сведения об авторах

Солодкова Людмила Николаевна - к.х.н., ст.н.с.

Ляхов Борис Федорович - к.х.н., ст.н.с., Тел. 8(495)9554687, e-mail: lyakhov.b@yandex.ru

Ващенко Светлана Васильевна - к.х.н., н.с. Тел. 8(495)9554687, e-mail: vkosveta@yandex.ru

Information about authors

Solodkova Ludmila N. - PhD, senior researcher

Lyakhov Boris F. - PhD, senior researcher, tel. 8(495)9554687, e-mail: lyakhov.b@yandex.ru

Vashchenko Svetlana V. - PhD, researcher, tel. 8(495)9554687, e-mail: vkosveta@yandex.ru

Для цитирования

Л.Н. Солодкова, Б.Ф. Ляхов, С.В. Ващенко. Применение некоторых тонких гальванических покрытий для создания барьера десорбции водорода из палладия // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 3. С. 20-25.

For citation

L.N. Solodkova, B.F. Lyakhov, S.V. Vashchenko. Application of some thin galvanic coatings to create a hydrogen desorption barrier from palladium // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 3. P. 20-25.

УДК 621.373.826

Лазерная термообработка как способ повышения стойкости к коррозии стали 40X9C2

© **Е.В. Шлякова**

Омский автобронетанковый инженерный институт, РФ, 644098 Омск, 14 военный городок, д. 119; Тел. 8-915-897-54-23, e-mail: y.shlyakova@inbox.ru

Ключевые слова: коррозия металлов; скорость коррозии; лазерная термообработка; жаропрочные стали

Исследовано влияние лазерной термообработки в различных режимах на стойкость к коррозии стали 40X9C2. В поверхностных слоях исследуемого материала формируются зоны термического влияния, в которых наблюдаются структурные и фазовые превращения, обуславливающие повышение коррозионной стойкости. Определены оптимальные параметры лазерного воздействия, при которых достигаются максимальные показатели противокоррозионной защиты. Изучена зависимость скорости коррозии стали 40X9C2 от плотности мощности лазерного излучения (рис.1). Представлены данные по электрохимическим показателям скорости коррозии стали 45X14H14B2M (табл.1). Показана микроструктура поверхности стали 40X9C2 после лазерной обработки (100х) с разбивкой на «белый слой», переходный слой, и (глубинный) основной слой (рис.2). Получены поляризационные кривые необлученных образцов стали 40X9C2, а также облученных необожженных и облученных обожженных образцов этой же стали в 4Н растворе серной кислоты (рис. 3, 4). Проанализировано влияние времени термической обработки на величины катодного и анодного тока стали в кислой среде (табл. 2) и определена зависимость анодных токов от времени термической обработки в сравнении с необлученными и облученными образцами (рис. 5). Исследована зависимость тока пассивации в 4н растворе серной кислоты на необлученных и облученных образцах от времени термической обработки (рис. 6).

Laser heat treatment as a method of improving corrosion resistance of steel 40X9C2

© **E. V. Shlyakova**

Omsk tank-automotive engineering Institute, 14 military town, 119 Omsk 644098, Russian Federation; Tel.: 8-915-897-54-23, e-mail: y.shlyakova@inbox.ru

Keywords: corrosion of metals, corrosion rate, laser heat treatment, heat-resistant steel

The effect of laser heat treatment in different modes on corrosion resistance of 40X9C2 steel was studied. In the surface layers of the material under study, zones of thermal influence are formed, in which structural and phase transformations are observed, causing an increase in corrosion resistance. The optimal parameters of laser exposure, at which the maximum performance of anticorrosive protection is achieved, have been determined. The dependence of the corrosion rate of steel 40X9C2 on the power density of laser radiation (Fig. 1) is reflected. The data on the electrochemical indicators of the corrosion rate of steel 45H14N14B2M (Table 1) are presented. The microstructure of the 40X9C2 steel surface after laser treatment (100x) is shown, broken down into a "white layer", a transition layer, and a (deep) base layer (Fig. 2). The polarization curves of unirradiated samples of 40X9C2 steel in a 4N solution of sulfuric acid were determined (Fig. 3). The polarization curves of the irradiated unfired and irradiated annealed samples of steel 40X9C2 in 4N sulfuric acid solution are presented (Fig. 4). The effect of heat treatment time on the magnitude of the cathode and anode current of steel 40X9C2 in an acidic environment (Table 2) is analyzed. The dependence of the anodic currents of 40X9C2 steel on the heat treatment time was determined in comparison with non-irradiated and irradiated samples (Fig. 5). The dependence of the passivation current in 4N solution of sulfuric acid for unirradiated and irradiated samples of steel 40X9C2 on the heat treatment time was studied (Fig. 6).

Введение

Детали современных транспортных средств специального назначения работают в условиях одновременного воздействия агрессивных сред, высоких температур, статических и динамических нагрузок, вследствие чего происходит их разупрочнение и разрушение межкристаллитной и питтинговой коррозией, накапливаются дефекты поверхности, окисляются и выгорают легирующие элементы. До 80 % отказов объектов бронетанковой и военной автомобильной техники обусловлено коррозионными процессами различных типов [1, 2]. Клапаны механизма газораспределения танковых дизельных двигателей работают в наиболее тяжелых условиях. Они омываются горячими газами в камере сгорания, головка и стержень выпускных клапанов нагреваются, когда скорость газов составляет 400-600 м/с, а температуры достигают 1200°C. Такие высокие температуры снижают механическую прочность материала клапана, а высокие скорости газовых потоков и агрессивность среды вызывают коррозию и газовую эрозию поверхностей выпускных клапанов. Большие перепады температур определяют высокий уровень температурных напряжений. При этом возможно развитие межкристаллитной и фреттинг-коррозии. Коррозионные разрушения жаропрочных сталей имеют место и в ходе эксплуатации техники, и на длительном хранении, когда коррозионные процессы протекают преимущественно по электрохимическому механизму [2, 3].

Для выпускных клапанов форсированных двигателей применяют высоколегированные жаропрочные мартенситные стали: 40X9C2, 30X13N7C2, стали аустенитного класса: 12X18H9T,

45X14H14B2M, 45X22H4M3. Клапаны в зависимости от марки стали подвергают различным методам термической и термохимической обработки (закалка с отпуском, цементация, азотирование, хромирование) для придания поверхностям, работающим на изнашивание и удар, необходимой твердости и жаростойкости.

Главное направление исследований в этой области состоит в разработке новых составов защитных покрытий и технологий их нанесения, в поиске перспективных методик модификации поверхностей сплавов с целью повышения их коррозионной и износостойкости [4]. Проблема повышения стойкости к коррозии жаропрочных сталей остается актуальной в научном и прикладном аспектах. Перспективным решением может стать использование энергии когерентного светового излучения – лазерного луча, который воздействует локально с высокой концентрацией энергии, при этом деформации детали минимальны. Кроме того, отсутствует контакт с обрабатываемым изделием, возможна обработка труднодоступных участков при высокой степени автоматизации, экологической чистоте и высокой производительности [5-9].

Характер изменений структуры и свойств сплавов под воздействием лазерного облучения наиболее полно исследован на примере углеродистых сталей [10-13]. Имеются публикации о влиянии лазерной обработки на коррозионную стойкость образцов из стали 40X [4, 9-11]. Однако в литературных источниках не раскрывается влияние лазерного излучения на коррозионную стойкость жаропрочных сталей и сплавов, а именно из этих материалов выполняются ответственные

детали, работающие в агрессивной высокотемпературной среде.

Методика экспериментов

Исследовано влияние лазерной обработки на коррозионную стойкость стали 40X9C2. Сталь 40X9C2 – жаропрочная высоколегированная, мартенситного класса.

В экспериментах использовано 30 образцов стали 40X9C2 прямоугольной формы площадью 4 см². Подготовка образцов к коррозионным испытаниям: промывка дистиллированной водой, высушивание фильтровальной бумагой, обезжиривание спиртоэфирной смесью, выдержка в эксикаторе с силикагелем в течение 24 часов.

25 образцов исследуемой стали подвергнуты лазерной термообработке на установке ЛТУ-2М импульсно при значениях плотности мощности лазерного излучения: 2·10⁴ Вт/см²; 3·10⁴ Вт/см²; 5·10⁴ Вт/см²; 7·10⁴ Вт/см²; 9·10⁴ Вт/см²; длительность импульса лазерного излучения составляла 1,5·10⁻³ с; коэффициент перекрытия 50%.

Определение скорости коррозии проведено весовым методом. Потеря массы металла в единицу времени отнесенная к единице поверхности, позволяет определить скорость коррозии [14]:

$$\rho = \Delta m / (S \cdot \tau),$$

где ρ – скорость коррозии, г/см² · час (г/дм² · час); Δm – изменение массы, г; S – площадь поверхности образца, см² (дм²); τ – время испытания, час.

Защитное действие лазерного облучения рассчитывали по формуле:

$$Z = ((\rho_n - \rho_o) / \rho_n) \cdot 100\%$$

где Z – эффективность защиты, %; ρ_n – скорость коррозии в необлученных образцах; ρ_o – скорость коррозии облученных образцов.

С целью подтверждения полученных результатов были проведены испытания электрохимическим способом методом построения потенциостатических поляризационных кривых. Потенциостатический метод основан на установлении с помощью потенциостата постоянного значения потенциала исследуемого электрода по отношению к электроду сравнения и измерении тока в цепи исследуемый – вспомогательный электроды [15, 16].

Перед электрохимическими испытаниями образцы покрывали изолирующим слоем из сплава канифоли и воска (1:1). Площадь рабочего участка 1 см². Хлорсеребряный электрод использован как электрод сравнения. Вспомогательный электрод размещали в отсеке, отделенном от испытуемого электрода стеклянным фильтром. Поляризацию осуществляли с помощью потенциостата

П-5827М при температуре 25 °С. Электролитом служил раствор серной кислоты с концентрацией эквивалентов 4 моль/л.

Исследовано влияние высоких температур на поверхностные облученные слои стали 40X9C2. 15 облученных и 15 необлученных образцов подвергали термообработке в муфельной печи с температурой 700 °С (по 5 облученных и по 5 необлученных) в течение 2, 4 и 8 часов. После удаления образовавшейся на образцах окалина в горячем растворе серной кислоты проводили коррозионные испытания электрохимическим способом методом построения потенциостатических поляризационных кривых. Поляризацию осуществляли с помощью потенциостата П-5827 М в стационарной ячейке ЯСЭ при 25 °С. В качестве электролита использовали 4н раствор серной кислоты.

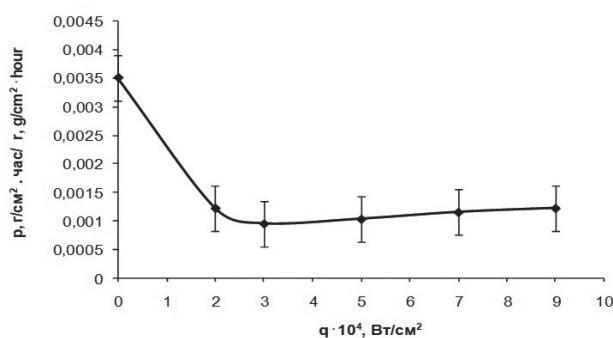


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии стали 40X9C2 от плотности мощности лазерного излучения

Fig. 1. The dependence of the corrosion rate of steel 40X9C2 on the power density of laser radiation

Результаты и их обсуждение

По результатам коррозионных испытаний построен график зависимости скорости коррозии стали 40X9C2 от плотности мощности лазерного излучения (рис. 1).

Наименьшее значение скорости коррозии показано образцами, на которые воздействовало лазерное излучение плотностью мощности 3·10⁴ Вт/см², скорость коррозии уменьшается в ≈ 3,68 раз. Относительное повышение коррозионной стойкости стали 40X9C2 в результате лазерной обработки достигает 72,86 %. Таким образом, лазерная термообработка как способ защиты от коррозии достаточно эффективна.

Электрохимические показатели скорости коррозии стали 40X9C2 до и после лазерной термообработки представлены в табл. 1.

Электрохимические испытания подтверждают результаты определения скорости коррозии стали 40X9C2 весовым методом, т.е. лазерное воз-

Таблица 1. Электрохимические показатели скорости коррозии стали 45X14H14B2M
Table 1. Electrochemical corrosion rates of steel 45X14H14B2M

Образцы стали 40X9C2 Samples of steel	$E_{кат} = -550$ $i_k, \text{мА/см}^2$ (mA/cm^2)	$E_{ан} = +100$ $i_a, \text{мА/см}^2$ (mA/cm^2)	$\lg i$	$i, \text{мА/см}^2$ (mA/cm^2)
Необлученные Nonirradiated	3,98	39,8	0,264	$1,84 \pm 0,005$
Облученные ($q = 3 \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$) Irradiated	2,88	33,9	0,1	$1,259 \pm 0,0005$

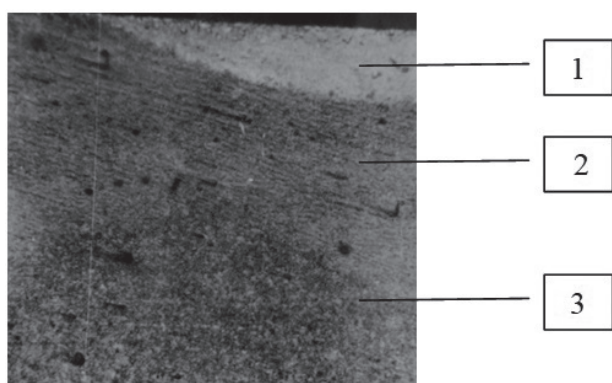


Рис. 2. Микроструктура поверхности стали 40X9C2 после лазерной обработки (100x): 1. – «белый слой», 2. – переходный слой, 3. – (глубинный) основной слой
Fig. 2. Microstructure of 40X9C2 steel surface after laser treatment (100x): 1. – «white layer», 2. – transition layer, 3. – (deep) base layer

действие на поверхность данной стали приводит к повышению коррозионной стойкости.

Металлографические исследования показывают, что лазерная термообработка приводит к измельчению зерен металла и гомогенизации структуры, что является одним из существенных факторов коррозионной стойкости металлов. По мнению ряда исследователей [17-20] в процессе лазерной термообработки образуется скрытокристаллическая форма мартенсита. Именно такая структура в ряде работ отмечена как «белый слой». «Белый слой» на поверхности стали 40X9C2 получен в ходе исследований (рис. 2).

На рис. 3 показаны поляризационные кривые, снятые на образцах стали 40X9C2 после обжига в муфельной печи. Двухчасовая термообработка необлученных образцов приводит к смещению катодной поляризационной кривой в область меньших плотностей тока по сравнению с образцами не подверженными термообработке, что свидетельствует о замедлении скорости разряда ионов H^+ . Термообработка образцов до 8 часов не приводит к ускорению катодной реакции разряда ионов H^+ . Анализ поляризационных кривых,

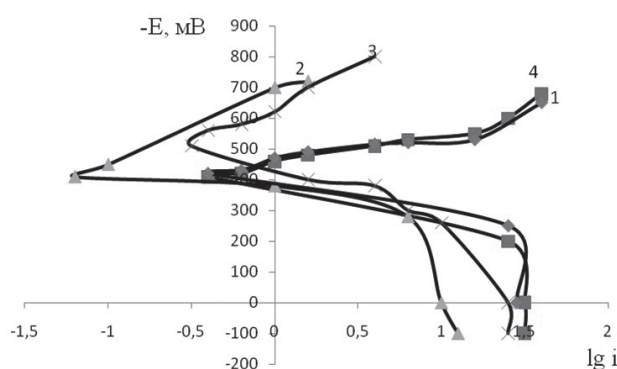


Рис. 3. Поляризационные кривые необлученных образцов стали 40X9C2 в 4N растворе серной кислоты: 1. – без термообработки, 2. – термообработка в течение 2 часов, 3. – термообработка в течение 4 часов, 4. – термообработка в течение 8 часов
Fig. 3. Polarization curves of unirradiated steel samples 40X9C2 in 4N sulfuric acid solution: 1. – without heat treatment, 2. – heat treatment for 2 hours, 3. – heat treatment for 4 hours, 4. – heat treatment for 8 hours

описывающий анодный процесс показывает, что термообработка образцов до 4-х часов не ускоряет анодный процесс, а при увеличении времени обработки образцов до 8 часов анодный процесс стимулируется.

На рис. 4 представлены поляризационные кривые облученных без термообработки и облученных термически обработанных в течение 2, 4, 8 часов соответственно образцов стали 40X9C2 в 4N растворе серной кислоты.

Максимальная скорость анодного процесса наблюдается в случае двухчасовой термообработки. Если образцы обрабатывались при температуре 700°C 4-8 часов, то величины анодных токов меньше, чем на необработанном образце, то есть скорость анодного растворения у облученных термически обработанных образцов меньше, чем у образцов, не подвергавшихся термообработке.

Такие закономерности на облученных образцах могут быть связаны с тем, что уже при термической обработке в течение 2 часов наруша-

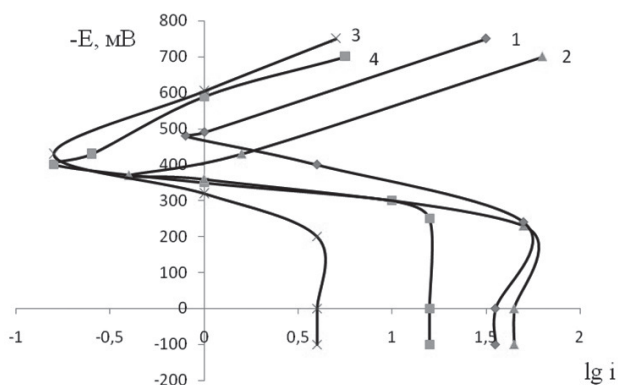


Рис. 4. Поляризационные кривые облученных необожженных и облученных обожженных образцов стали 40X9C2 в 4Н растворе серной кислоты: 1. – без термообработки, 2. – термообработка 2 часа, 3. – термообработка 4 часа, 4. – термообработка 8 часов

Fig. 4. Polarization curves of irradiated unburned and irradiated annealed steel samples 40X9S2 in 4N sulfuric acid solution: 1. – without heat treatment, 2. – heat treatment 2 hours, 3. – heat treatment 4 hours, 4. – heat treatment 8 hours

ется структура поверхностного облученного слоя. Эффект защиты металла, связанный с облучением исчезает. Увеличение времени термической обработки до 4 часов приводит к тому, что на металле формируется оксидная пленка, которая защищает металл от анодного разрушения.

В случае термообработки в течение 8 часов, анодный ток увеличился по сравнению с образцом, обработанным 4 часа, но его величина не достигает величины анодного тока термически необработанного образца. Таким образом, термически обработанные облученные образцы более устойчивы к коррозии.

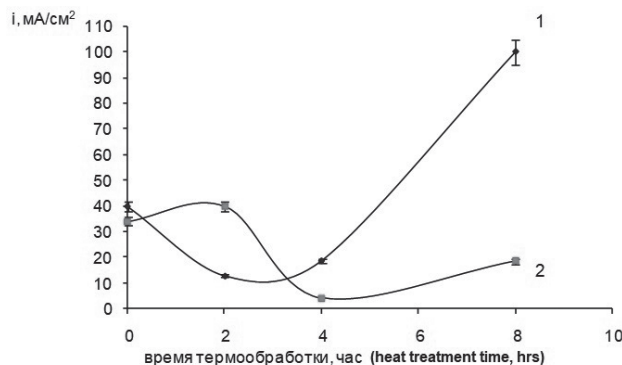


Рис. 5. Зависимость анодных токов стали 40X9C2 от времени термической обработки: 1. – необлученные образцы, 2. – облученные образцы
Fig. 5. The dependence of the anodic currents for 40X9C2 steel from the time of heat treatment: 1. – non-irradiated sample, 2. – irradiated samples

В табл. 2 приведены электрохимические показатели коррозионного процесса стали 40X9C2 в зависимости от времени термической обработки.

По данным таблицы 2 построены графические зависимости величины анодного тока от времени термической обработки (рис. 5).

На рис. 6 приведена зависимость тока пассивации от времени термической обработки для необлученных и облученных образцов. Анализ электрохимических параметров анодного процесса показывает, что анодные поляризационные кривые во всех случаях имеют область предельного анодного тока. В данных случаях – это типичная пассивационная кривая (облученные образцы и необлученные без термообработки). В других (необлученные термически обработанные образцы) – предельный анодный ток, очевидно, связан с диффузией ионов через сформировавшийся при

Таблица 2. Влияние времени термической обработки на величины катодного и анодного тока стали 40X9C2 в кислой среде

Table 2. The influence of time of heat treatment on the magnitude of the cathodic and anodic current 40X9C2 steel in acidic medium

Образцы Samples	время термообработки, час heat treatment time, h	$E_{кат} = -550$ $i_{к}, \text{mA/cm}^2$ (mA/cm^2)	$E_{ан} = +100$ $i_{а}, \text{mA/cm}^2$ (mA/cm^2)
без облучения without irradiation	0	3,98	39,8
	2	0,21	12,6
	4	0,36	18,6
	8	5,75	100,0
после облучения after the irradiation	0	2,88	33,9
	2	11,0	39,8
	4	0,59	3,98
	8	0,72	18,23

обжиге оксидный слой. Пассивация облученных образцов достигается при более положительных потенциалах, но этот процесс обусловлен реакциями, протекающими при коррозии.

Выводы

1. Установлено, что воздействие лазерного излучения на образцы жаропрочной стали 40X9C2 существенно повышают устойчивость ее к коррозии в кислой среде за счет измельчения размеров зерен, образования гомогенных структур.

2. Скорость коррозии образцов стали 40X9C2 зависит от параметров лазерного излучения. При плотности мощности излучения $3 \cdot 10^4$ Вт/см² эффективность лазерной обработки как способа защиты составляет 72,86 %.

Литература

1. Zubov E.A. Двигатели танков (из истории танкостроения) – М.: НТЦ «Информтехника», 1991. – 62 с.
2. Соловьев А.А., Шлякова Е.В. Исследование влияния лазерной термообработки на стойкость к коррозии деталей двигателя внутреннего сгорания // Вестник академии военных наук. – М.: Филиал Воениздата МО РФ. – 2010. №1(30) спецвыпуск. С. 259-264.
3. Соловьев А.А., Мозговой И.В., Шлякова Е.В. Исследование коррозионной стойкости деталей двигателя внутреннего сгорания // Вестник академии военных наук. – М.: филиал Воениздата МО РФ. 2009. № 2(27). С. 169-172.
4. Качанов Е.Б. Состояние и перспективы развития работ по жаропрочным сплавам для лопаток турбин // Технология легких сплавов. – 2005. №1. С.10-18.
5. Абильсиитов Г.А. Модифицирование поверхностей материалов с помощью лазерного излучения – Изв. АН СССР. Сер. Физическая. – 1983, Т. 47, № 8. С.1468-1478.
6. Григорьянц А.Г. Упрочнение поверхности сплавов лазерным излучением // Поверхность. Физика, химия, механика. 1983. № 9. С.124-131.
7. Ковш И.Б. Состояние и перспективы развития лазерных технологий в России // Конверсия в машиностроении. 2000. № 2. С. 51-58.
8. Латыпов Р.Р., Терегулов Н.Г., Смыслов А.М. Технология лазерной обработки конструкционных и инструментальных материалов в авиадвигателестроении – М.: Машиностроение, 2007. С. 234.
9. Коваленко В.С., Верхотуров А.Д., Головки Л.Ф. Лазерное и электроэрозионное упрочнение материалов – М.: Наука, 1986. – 276 с.

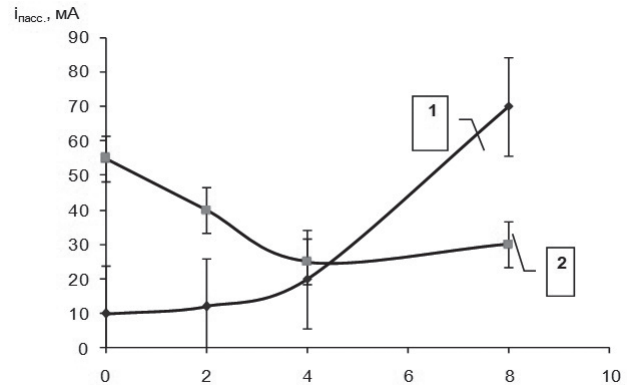


Рис. 6. Зависимости тока пассивации в 4н растворе серной кислоты на необлученных (1) и облученных (2) образцах стали 40X9C2 от времени термической обработки
Fig. 6. Dependence of Passivation current in 4n sulfuric acid solution at the unexposed (1) irradiated and (2) samples of steel 40X9C2 on the time of heat treatment

Reference

1. Zubov E.A. Dvigateli tankov (iz istorii tankostroeniya) – M.: NTC «Informtekhnik», 1991. – 62 p.
2. Solov'ev A.A., SHlyakova E.V. Issledovanie vliyaniya lazernoj termoobrabotki na stojkost' k korrozii detalej dvigatelya vnutrennego sgoraniya // Vestnik akademii voennyh nauk. – M.: Filial Voениzdata MO RF. 2010. №1(30) specvypusk. P.259-264.
3. Solov'ev A.A., Mozgovoij I.V., SHlyakova E.V. Issledovanie korrozionnoj stojkosti detalej dvigatelya vnutrennego sgoraniya // Vestnik akademii voennyh nauk. – M.: filial Voениzdata MO RF. 2009. № 2(27). P. 169-172.
4. Kachanov E.B. Sostoyanie i perspektivy razvitiya rabot po zharoprochnym splavam dlya lopatok turbin // Tekhnologiya legkih splavov. – 2005. №1. P. 10-18.
5. Abil'siitov G.A. Modificirovanie poverhnostej materialov s pomoshch'yu lazernogo izlucheniya – Izv. AN SSSR. Ser. Fizicheskaya. – 1983, V. 47, № 8. P. 1468-1478.
6. Grigor'yanc A.G. Uprochnenie poverhnosti splavov lazernym izlucheniem // Poverhnost'. Fizika, himiya, mekhanika. 1983. № 9. P. 124-131.
7. Kovsh I.B. Sostoyanie i perspektivy razvitiya lazernyh tekhnologij v Rossii // Konversiya v mashinostroenii. 2000. № 2. P. 51-58.
8. Latypov R.R., Teregulov N.G., Smyslov A.M. Tekhnologiya lazernoj obrabotki konstrukcionnyh i instrumental'nyh materialov v aviadvigatelestroenii – M.: Mashinostroenie, 2007. P. 234.
9. Kovalenko V.S., Verhoturov A.D., Golovko L.F. Lazernoe i elektroerozionnoe uprochnenie materialov – M.: Nauka, 1986. – 276 p.

10. Акулина Г.А. Лазерная закалка деталей машин – М: НИИМаш, 1984. – 40 с.
11. Данильченко В.Е., Польшук Б.Б. Лазерное упрочнение технического железа// Физика металлов и металловедение. 1998. Т. 86. № 4. С. 124-128.
12. Ходаковский В.М. Лазерное упрочнение деталей судовых технических средств. – Владивосток: ВГУ, 2001. – 76 с.
13. Соловьев А.А., Мозговой И.В., Шлякова Е.В. Лазерная обработка узлов и деталей транспортно-технологических машин // Машины, технологии и процессы в строительстве: материалы Международного конгресса. – Омск: СибАДИ. 2007. С. 93-97.
14. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии – М.: Физматлит, 2002. – 335 с.
15. Томашов Н.Д. Теория коррозии и коррозионностойкие материалы – М.: Metallurgiya, 1986. – 359 с.
16. Туфанов Д.Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов: Справочник. 5-е изд. – М.: Metallurgiya, 1990. 320 с.
17. Григорьянц А.Г., Сафонов А.Н. Методы поверхностной лазерной обработки – М.: Высшая школа, 1987. 192 с.
18. Коваленко В.С. Лазерная технология. – Киев: Выща школа. Головное издательство, 1989. – 280с.
19. Рыкалин Н.Н., Углов А.А. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: Справочник. – М.: Машиностроение, 1985. 496 с.
20. Соловьев А.А., Мозговой И.В., Шлякова Е.В. Исследование влияния лазерного излучения на коррозионную стойкость деталей двигателя внутреннего сгорания. //Вестник академии военных наук. – М: филиал Воениздата МО РФ. 2008. № 3(24). С.78-83.

Сведения об авторах

Шлякова Елена Валериевна - доцент, кандидат технических наук

Для цитирования

Е.В. Шлякова. Лазерная термообработка как способ повышения стойкости к коррозии стали 40X9C2// Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 3. С. 26-32.

10. Akulina G.A. Lazernaya zakalka detalej mashin – M: NIIMash, 1984. – 40 p.
11. Danil'chenko V.E., Pol'chuk B.B. Lazernoe uprochnenie tekhnicheskogo zheleza// Fizika metallov i metallovedenie. 1998. V.86, № 4. P. 124-128.
12. Hodakovskij V.M. Lazernoe uprochnenie detalej sudovyh tekhnicheskikh sredstv. – Vladivostok: VGU, 2001. – 76 p.
13. Solov'ev A.A., Mozgovoj I.V., SHlyakova E.V. Lazernaya obrabotka uzlov i detalej transportno-tekhnologicheskikh mashin // Mashiny, tekhnologii i processy v stroitel'stve: materialy Mezhdunarodnogo kongressa. – Omsk: SibADI. 2007. P. 93-97.
14. Semenova I.V., Florianovich G.M., Horoshilov A.V. Korroziya i zashchita ot korrozii – M.: Fizmatlit, 2002. – 335 p.
15. Tomashov N.D. Teoriya korrozii i korrozionnostojkie materialy – M.: Metallurgiya, 1986. – 359 p.
16. Tufanov D.G. Korrozionnaya stojkost' nerzhaveyushchih stalej, splavov i chistyh metallov: Spravochnik. 5-e izd. – M.: Metallurgiya, 1990. 320 p.
17. Grigor'yanc A.G., Safonov A.N. Metody poverhnostnoj lazernoj obrabotki – M.: Vysshaya shkola, 1987. 192 p.
18. Kovalenko V.S. Lazernaya tekhnologiya. – Kiev: Vyshcha shkola. Golovnoe izdatel'stvo, 1989. – 280 p.
19. Rykalin N.N., Uglov A.A. Lazernaya i elektronno-luchevaya obrabotka materialov: Spravochnik. – M.: Mashinostroenie, 1985. – 496 p.
20. Solov'ev A.A., Mozgovoj I.V., SHlyakova E.V. Issledovanie vliyaniya lazernogo izlucheniya na korrozionnuyu stojkost' detalej dvigatelya vnutrennego sgoraniya. //Vestnik akademii voennyh nauk. – M: filial Voemizdata MO RF. – 2008. № 3(24). P. 78-83.

Information about authors

Shlyakova E. V. - Associate Professor, Cand. of Sci.

For citation

E.V. Shlyakova. Laser heat treatment as a method of improving corrosion resistance of steel 40X9C2 // Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 3. P. 26-32.

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

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

Мы помогаем цеховым
технологам находить
оптимальные решения!



Современные блескообразующие добавки
для цинкования

Качество выше – затраты ниже!

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



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

Ждём Ваших обращений!

Тел.: (495) 545-76-24

517-46-51

info@sonis-co.ru

www.ooo-sonis.rf



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: oogranitm68@granit-m.ru • granit@tamb.ru • bark@granit-m.ru

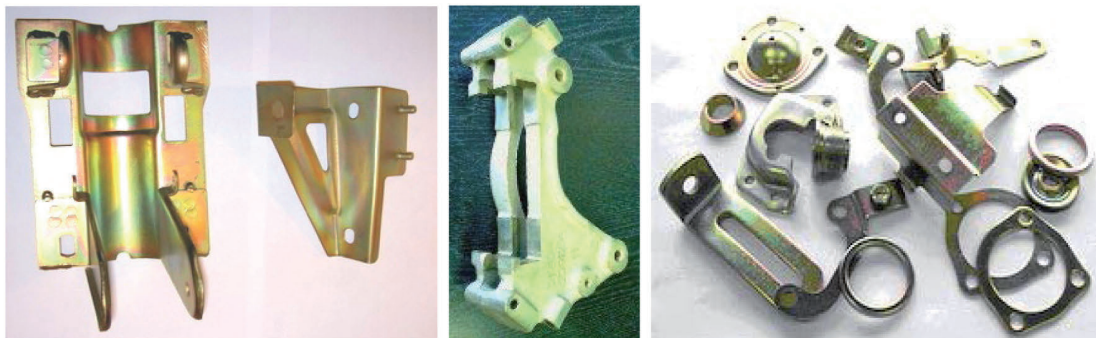
www.granit-m.ru

ООО «АРБАТ»

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

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

Подробнее на: www.galvanicrus.ru



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах



Хромирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

Наша продукция:

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

Дипо-цинк А и Б для слабокислого цинкования;

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

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

Смесь БФЦ-А для хромирования алюминия;

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

Фирма «АРБАТ» производит более 30 химических продуктов для машиностроения

Наши партнеры:

Свыше 40 предприятий применяют продукцию фирмы «АРБАТ»

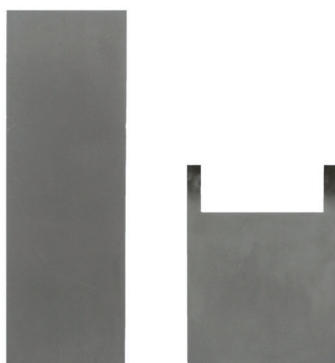
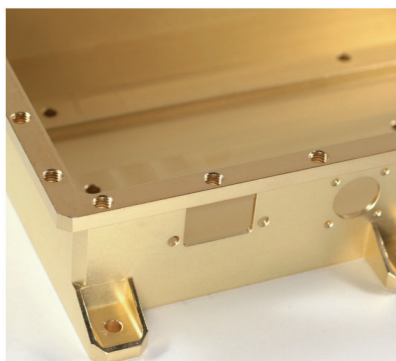


Научно-производственное предприятие «ЭКOMET»

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.ru



Schlötter

Galvanotechnik

ЛИДЕР В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ

Гальванические линии
Гальванические технологии
Защитные антикоррозионные покрытия
Функциональные покрытия
Декоративные покрытия
Технологии и химикаты для производства печатных плат



**РАСТВОР ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ
ОТ КОМПАНИИ SCHLOETTER ИМЕЕТ
СРОК СЛУЖБЫ ДО ДВУХ МЕСЯЦЕВ.
А КАК ЧАСТО СВОЙ РАСТВОР
ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ МЕНЯЕТЕ ВЫ?**

**АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ
ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ**



Линии гальванических покрытий
Линии для различных технологических процессов изготовления печатных плат



**ИННОВАЦИОННЫЕ НАСОСЫ И
ТЕХНОЛОГИИ ФИЛЬТРОВАНИЯ**



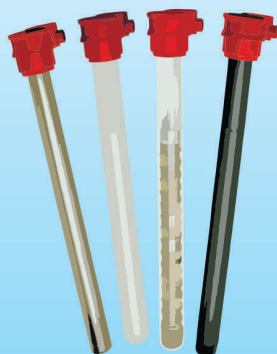
INNOVATIVE PUMP
AND FILTER TECHNOLOGY

Центробежные насосы с магнитной муфтой
Погружные центробежные насосы
Фильтрующие станции и оборудование,
фильтрующие элементы



MAZURCZAK
THERMOPROZESSE

НАГРЕВ · БЕЗОПАСНОСТЬ · КАЧЕСТВО



Погружные нагреватели
ROTKAPPE® / GALMATHERM® / GALMAFORM®
Оборудование контроля и регулирования температуры и уровня
– Датчики температуры
– Поплавковые датчики уровня
– Электропроводные стержневые датчики уровня
– Контроллеры температуры и уровня
Теплообменники SINOTHERM®



Официальный представитель в России
компания «ХИМСНАБ», г. Казань
+7 (843) 214-52-25 / info@chemp.ru / www.chemp.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./факс: (4852) 74-11-21, 74-15-67 или на e-mail: commerce@navicom.org.

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



Сделано в России

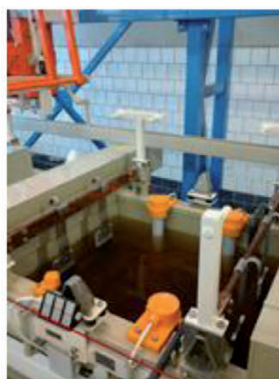
PTC  RTS
ИНЖИНИРИНГ



- ✓ 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>

Научно-производственное предприятие "СЭМ.М"

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

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

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



ЦКН

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

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

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

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

CRS

INDUSTRIAL POWER EQUIPMENT

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

— Гарантия 2 года —

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



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

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

От единичного модуля в 10 А—50 А...



...до силового агрегата в 32 000 А!



Galvex

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

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 621.7.029: 621.357.7

Адгезионные наноразмерные покрытия на основе оксидов титана или циркония

© **А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А. Ваграмян,
А.Г. Костюк, О.А. Василенко**

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
г. Москва; e-mail: abr-aleksey@yandex.ru, тел. 8 (499) 978-94-51

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

Разработан процесс нанесения на стальную основу оксидно-титановых и оксидно-циркониевых конверсионных наноразмерных покрытий, которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под лакокрасочные покрытия. Раствор содержит: 1-2 г/л H_2TiF_6 (или H_2ZrF_6); 0,02-0,16 г/л Ni^{2+} , 1-3 г/л Na_2MoO_4 . Установлено, что допустимые значения pH раствора находятся в интервале 4,5-5,5 единиц. С помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии определен химический состав покрытий и сделано предположение, что состав защитной пленки состоит из оксидов $TiO_2(ZrO_2)$, FeO и Fe_2O_3 .

Nano-adhesion underlayers for painting based on titanium or zirconium oxides

© **A.A. Abrashov, N.S. Grigoryan, T.A. Vagramyan,
A.G. Kostuk, O.A. Vasilenko**

Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miuskaya
Sq., 9; e-mail: abr-aleksey@yandex.ru, tel. +7 (499) 978-94-51

Key words: surface treatment, corrosion protection, titanium-based coatings, conversion coatings, hexafluorotitanium acid, hexafluorozirconium acid, passivation of metals.

New process of pretreatment of steel surface before painting consisting of the formation of titanium- or zirconium oxide coatings has been developed (fig.2). These underlayers have thickness of about 60 nm (fig.1) and meet all requirements to adhesion underlayers. The bath contains H_2TiF_6 (or H_2ZrF_6) 1-2 g/l; Ni^{2+} 0,02-0,16 g/l; Na_2MoO_4 1-3 g/l; pH 4,5-5,5. The composition of the coating formed has been investigated by X-Ray spectroscopy and was found to correspond to the oxides: $TiO_2(ZrO_2)$, FeO and Fe_2O_3 .

Введение

Перед окрашиванием металлических поверхностей для обеспечения адгезии лакокрасочного покрытия к основе на нее наносят т.н. адгезионные слои. Наиболее широко в качестве адгезионных слоев под окрашивание используют аморфные кристаллические фосфатные покрытия с малым удельным весом [1-4].

В последние годы в качестве альтернативы адгезионным фосфатным слоям в мировой практике при окрашивании металлических поверхностей в ряде случаев используют наноразмерные керамические адгезионные покрытия на основе оксидов титана или циркония. Преимуществами этих покрытий по сравнению с фосфатными является меньшая энергоемкость процессов их формирования по сравнению с процессами фосфатирования. Растворы для их нанесения не требуют нагрева в отличие от фосфатирующих растворов, которые работают при температурах до 70-90 °С. Кроме того, новые технологии более экологичны, просты в реализации, не требуют жесткого контроля в применении и характеризуются гораздо меньшим шламообразованием [5-20].

Целью настоящей работы являлась разработка процессов нанесения керамических адгезионных оксидно-титановых и оксидно-циркониевых наноразмерных покрытий на стальную поверхность для последующего окрашивания.

Методика эксперимента

В качестве образцов использовали пластины холоднокатаной стали марки 08пс, широко используемой в автомобилестроении и других отраслях промышленности. Растворы для осаждения покрытий готовили из реактивов марки "хч" и дистиллированной воды.

Для ускоренной оценки защитной способности покрытий использовали экспресс-метод капли с применением реактива Акимова – раствора, содержащего $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 82 г/л; NaCl 33 г/л; 13 мл/л 0,1н HCl (ГОСТ 9.302-88). Согласно методу Акимова защитная способность покрытия (ЗСА) оценивается в секундах как время изменения цвета от серого до красно-коричневого контрольного участка под каплей раствора.

Структуру покрытий исследовали с помощью атомно-силового микроскопа INTEGRA Prima (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме сканирования с кантилевером - HA_NC Etalon (NT-MDT, Россия).

Состав покрытий на различном удалении от подложки определяли по спектрам покрытий,

которые получали с помощью Оже-электронного микроскопа HB100 (Vacuum Generators, GB) со специальной камерой CLAM 100 после аргон-ионного травления покрытия на различную глубину. Давление инертного газа в рабочей камере поддерживали на таком уровне (менее 10^{-8} Торр), чтобы энергия ионов (5эВ) и сила тока ионов (5мкА), а, следовательно, и скорость травления покрытия были постоянными. Обзорные спектры раскладывали на составляющие спектры элементов после вычитания фона [21].

Толщину покрытий определяли эллипсометрически на эллипсометре Sentech SENreasech 4.0 SER 800 с быстродействующим монохроматором. Измерения проводили в спектральном диапазоне от 240 до 1000 нм [22].

Прочность сцепления покрытий с основой определяли методом нормального отрыва (метод грибков) с помощью цифрового адгезиометра PosiTest AT в соответствии с международным стандартом ASTM D4541-17. Метод основан на измерении минимального разрывного напряжения, необходимого для отделения или разрыва покрытия в направлении, перпендикулярном поверхности основы.

Коррозионные испытания адгезионных наноструктурных покрытий с порошковой полиэфирной краской проводили в камере солевого тумана Ascott S450iP в соответствии с международным стандартом ASTM B117, принятым в автомобильной промышленности, и в соответствии с ГОСТ 9.401-91.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Растворы для формирования конверсионных адгезионных покрытий готовили на основе гексафтортитановой (H_2TiF_6) или гексафторциркониевой (H_2ZrF_6) кислоты. Согласно литературным данным растворы наряду с указанными кислотами должны содержать в качестве обязательного компонента ионы какого-либо тяжелого металла. После предварительных экспериментов из целого ряда ионов тяжелых металлов нами были выбраны ионы никеля, поскольку в их присутствии нам удавалось получать качественные покрытия.

Исследовано влияние концентрации H_2TiF_6 (H_2ZrF_6) и ионов металла на внешний вид и защитную способность покрытий. Установлено, что в отсутствие в растворе ионов Ni^{2+} осаждаются несплошные покрытия, на образцах наблюдаются следы коррозии основы. Сплошные покрытия с

хорошим внешним видом формируются в интервале концентраций 1–2,5 г/л кислоты и 20–60 мг/л Ni^{2+} . Защитная способность (ЗСА) указанных покрытий, определенная методом Акимова, составляет около 15 с, что несколько ниже аналогичного показателя для фосфатных покрытий.

Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций компонентов раствора, в которой удастся получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью. Защитная способность покрытий по Акимову составляет 12–15 с, что несколько ниже аналогичного показателя для фосфатных покрытий.

Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 4,5–5,5 ед. При pH меньше 4,5 покрытия не формируются, а при pH более 5,5 покрытия становятся неравномерными и несплошными. Таким образом, интервал pH = 4,5–5,5 является оптимальным, что согласуется с литературными данными.

В работе была определена защитная способность покрытия в зависимости от продолжительности процесса. Выявлено, что защитная способность покрытия возрастает в течение первых 3–5 мин процесса и затем стабилизируется на значениях 15 с.

Выявлено, что нагревание раствора до 40°C не приводит к существенным изменениям внешнего вида и защитной способности покрытий, а при температуре раствора выше 40 градусов защитная способность формирующихся покрытий снижается. За рабочий диапазон был выбран интервал 18–25 °C, и было отмечено, что разогрев раствора до 40 градусов (например в летнее время) допускается.

Было исследовано влияние азотсодержащих соединений таких, как метанитробензолсульфонат натрия (м-НБС), гидроксиламин сернокислый, а также молибдата натрия на защитную способность керамических нанопокровтий. Выявлено, что введение в раствор Na_2MoO_4 в количестве 1–3 г/л заметно повышает защитную способность покрытий. Положительного эффекта от введения в раствор других добавок не наблюдалось, более того, в ряде случаев защитная способность снижалась, и ухудшался внешний вид покрытий [4,5]. С учетом полученных результатов в состав раствора была включена молибдат натрия Na_2MoO_4 в количестве 1–3 г/л.

Экспериментально установлено, что с ростом температуры сушки покрытий защитная способность возрастает: наибольшей защитной спо-

собностью (30 с) обладают слои высушенные при температуре 130–200°C.

Установлено, что перемешивание рабочего раствора влияет на защитные характеристики получаемых покрытий: механическое или ультразвуковое перемешивание рабочего раствора позволяют увеличить ЗСА формирующихся покрытий в 1,5 раза.

Для исследования химического состава покрытий был использован метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Обзорные РФЭ спектры покрытий выявили наличие в покрытии соединений титана (циркония), железа, молибдена, фтора и кислорода.

Анализ спектров позволил установить, в виде каких соединений указанные элементы включаются в покрытие. Широкий пик кислорода можно интерпретировать как смесь оксидов железа, титана и молибдена. Железо присутствует в форме оксидов $FeO-Fe_2O_3$. Положение пика энергии для титана (циркония) соответствует оксиду TiO_2 (ZrO_2).

Кроме того, было установлено, что никель присутствует в основном лишь в первых слоях покрытия, что согласуется с вышеописанным механизмом формирования покрытия.

Эллипсометрическим методом была определена толщина покрытий в зависимости от времени их осаждения (рис. 1).

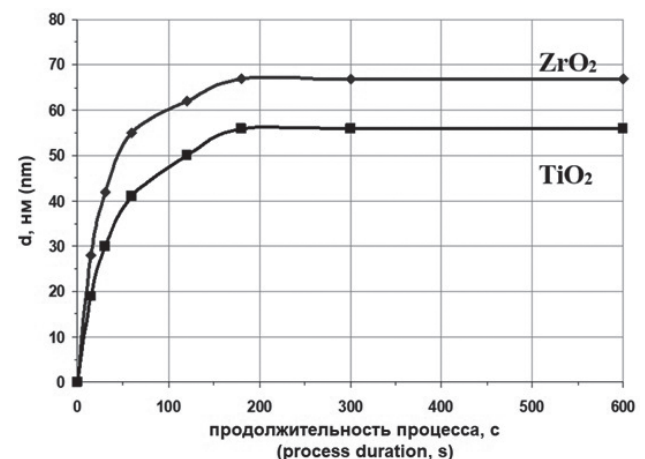


Рис. 1. Зависимость толщины покрытия от продолжительности процесса

Fig.1. Effect of treatment time on the coating thickness

Установлено, что толщина покрытий возрастает в первые три минуты и стабилизируется на значениях 50–60 нм для случая оксидтитановых покрытий и 60–70 нм для оксидноциркониевых.

Исследование морфологии покрытий с применением атомно-силовой микроскопии позволи-

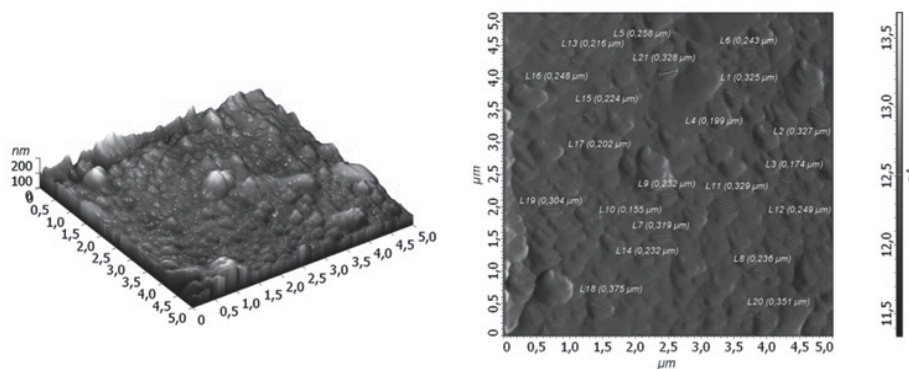


Рис. 2. Морфология поверхности стали с оксидно-титановым покрытием
Fig.2. Surface morphology of titanium oxide coated steel

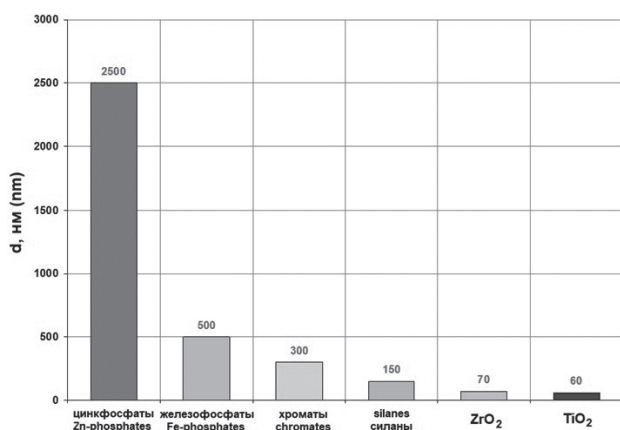


Рис. 3. Максимальная толщина конверсионных покрытий применяемых под окраску, нм
Fig.3. Maximum thickness of conversion coatings for painting, nm

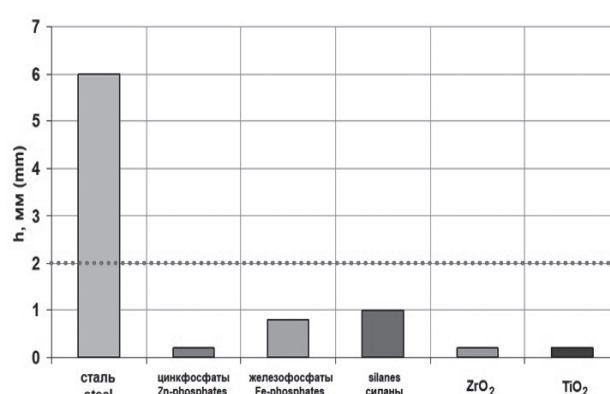


Рис. 4. Результаты коррозионных испытаний (ASTM B117)
Fig.4. Results of corrosion tests (ASTM B117)

ло оценить размер зерен, а также степень развития поверхности (рис. 2). Отмечено, что размер кристаллитов составляет до 300 нм.

Анализ микрофотографии в 3Д формате оксидтитановых покрытий приводит к выводу об аморфной структуре слоя, т.к. отсутствуют четкие очертания глобул, а поверхность весьма однородна.

Были проведены коррозионные испытания (ASTM B117) окрашенных полиэфирной порошковой краской стальных образцов с адгезионным оксидтитановым и оксидноциркониевым покрытием в сравнении с другими адгезионными покрытиями, толщина и удельная масса которых приведены на рис. 3. Следует отметить, что керамические нанопокртия имеют наименьшую толщину и удельную массу в сравнении другими покрытиями.

Испытания показали, что керамические нанопокртия по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП, поскольку ширина

проникновения коррозии от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний (рис. 4).

Эти покрытия по защитным характеристикам не уступают кремнийорганическим и аморфным фосфатным покрытиям и приближаются к кристаллическим фосфатным Пк.

Показано, что разрабатываемые покрытия, обладают более высокой прочностью сцепления по сравнению с кристаллическим и аморфным фосфатными покрытиями.

В результате выполненной работы был разработан технологический процесс осаждения наноразмерных керамических оксидно-титановых и оксидно-циркониевых покрытий, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП.

«Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00440»

Литература

1. Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование. – М. : Глобус. – 2008. – 144 с.
2. T.S.N. Sankara Narayanan. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – a review // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2005. № 9. P. 134-137.
3. M.C. Deyá, B. del Amo, E. Spinelli, R. Romagnoli. The assessment of a smart anticorrosive coating by the electrochemical noise technique // *Progress in Organic Coatings*. 2013. № 76. P. 525-532.
4. Ваграмян Т.А., Григорян Н.С., Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Акимова Е.Ф. Фосфатирование. Современное состояние и перспективы развития в России // *Коррозия: материалы, защита*. 2011. № 2. С. 20-27.
5. Vakili H., Ramezanzadeh B., Amini R. The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversion coatings // *Corrosion Science*. 2015. № 94. P. 466-475.
6. H. Eivaz Mohammadloo, Ali Asghar Sarabi, Ali Asghar Sabbagh Alvani et. al. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study // *Surface & Coatings Technology*. 2012. № 206. P. 4132-4139.
7. Milosev I., Frankel G. S. Review-Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium // *Journal of The Electrochemical Society*. 2018. V. 165, № 3. P. C. 127-C144.
8. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Zhilenko D.Yu. Titaniferous protective coatings on aluminum alloys // *Non-ferrous Metals*. 2016. № 11. P. 33-37.
9. Saikat Adhikaria, K.A. Unocica, Y. Zhaia, G.S. Frankela et. al. Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56, № 4. P. 1912-1924.
10. Xi Zuoa, Wenfang Lia, Songlin Mua, Jun Dua et. al. Investigation of composition and structure for a novel Ti-Zr chemical conversion coating on 6063 aluminum alloy // *Progress in Organic Coatings*. V. 87. P. 61-68.
11. Gusmano G., Montesperelli G., Rapone M., Padeletti G. et al., Zirconia primers for corrosion resistant coatings // *Surface & Coatings Technology*. 2007. V. 201, № 12. P. 5822-5828.

References

1. Grigoryan N.S., Akimova E.F., Vagramyan T.A. Phosphating: educational book. Globus. – 2008. – 144 p.
2. T.S.N. Sankara Narayanan. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – a review // *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2005. № 9. P. 134-137.
3. M.C. Deyá, B. del Amo, E. Spinelli, R. Romagnoli. The assessment of a smart anticorrosive coating by the electrochemical noise technique // *Progress in Organic Coatings*. 2013. № 76. P. 525-532.
4. Vagramyan T.A., Grigoryan N.S., Mazurova D.V., Abrashov A.A., Akimova E.F. Phosphotization: Status and Prospects for Advancement in Russia // *Korroziya: Materialy, Zashchita*. 2011. № 2 P. 20-27.
5. Vakili H., Ramezanzadeh B., Amini R. The corrosion performance and adhesion properties of the epoxy coating applied on the steel substrates treated by cerium-based conversion coatings // *Corrosion Science*. 2015. № 94. P. 466-475.
6. H. Eivaz Mohammadloo, Ali Asghar Sarabi, Ali Asghar Sabbagh Alvani et. al. Nano-ceramic hexafluorozirconic acid based conversion thin film: Surface characterization and electrochemical study // *Surface & Coatings Technology*. 2012. № 206. P. 4132-4139.
7. Milosev I., Frankel G. S. Review-Conversion Coatings Based on Zirconium and/or Titanium // *Journal of The Electrochemical Society*. 2018. V. 165, № 3. P. C. 127-C144.
8. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Zhilenko D.Yu. Titaniferous protective coatings on aluminum alloys // *Non-ferrous Metals*. 2016. № 11. P. 33-37.
9. Saikat Adhikaria, K.A. Unocica, Y. Zhaia, G.S. Frankela et. al. Hexafluorozirconic acid based surface pretreatments: Characterization and performance assessment // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56, № 4. P. 1912-1924.
10. Xi Zuoa, Wenfang Lia, Songlin Mua, Jun Dua et. al. Investigation of composition and structure for a novel Ti-Zr chemical conversion coating on 6063 aluminum alloy // *Progress in Organic Coatings*. V. 87. P. 61-68.
11. Gusmano G., Montesperelli G., Rapone M., Padeletti G. et al., Zirconia primers for corrosion resistant coatings // *Surface & Coatings Technology*. 2007. V. 201, № 12. P. 5822-5828.

12. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Колесников А.В., Жиленко Д.Ю. Защитные керамические оксидно-титановые нанопокрyтия. // *Стекло и керамика*. 2014. № 11. С. 17-21.
13. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Мешалкин В.П. и др. Защитные адгезионные оксидно-циркониевые покрытия // *Коррозия: материалы, защита*. 2015. № 3. С. 31-35.
14. Винокуров Е. Г., Орлова Л. А., Степко А. А., Бондарь В.В. Получение и свойства неорганических композиционных покрытий с детонационными наноалмазами // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50. №4. С. 390-393.
15. Kerstner E.K., Kunsta S.R., Beltramia L.V.R., Vega M.R.O. et. al., Anticorrosive Performance of Commercial Nanoceramic Coatings on AISI 1010 // *Steel, Mater. Res.* 2014. № 17. P. 1497-1506.
16. Mohammadloo H.E., Sarabi A.A., Titanium composite conversion coating formation on CRS in the presence of Mo and Ni ions: electrochemical and microstructure characterizations // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 387. P. 252-259.
17. H.E. Mohammadloo, A.A. Sarabi, Titanium-phytic acid nano structured conversion coating formation on CRS substrate // *Prog. Org. Coat.* 2016. V. 101 P. 391-399.
18. Yu-Te Tsai, Kung-Hsu Hou, Ching-Yuan Bai, Jeou-Long Lee, et. al., The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518, № 24. P. 7541-7544.
19. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Костюк А.Г., Аснис Н.А. Адгезионные конверсионные титансодержащие покрытия под ЛКП на черных и цветных металлах // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2018. Т. 26. № 1. С. 44-49.
20. Абрашов А.А., Григорян Н.С., Мазурова Д.В., Ваграмян Т.А., Щербина Е.А. Разработка процесса нанесения церийсодержащих защитных покрытий на стальную основу // *Практика противокоррозионной защиты*. 2018. № 2 (88). С. 45-51.
21. Joseph C. Woicik *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*, Springer International Publishing Switzerland. 2016. 571 p.
22. P.Laha, Schram, H. Terry, Use of spectroscopic ellipsometry to study Zr/Ti films on Al // *Surf. Interface Anal.* 2002. V. 34, №1. P. 677-680.
12. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Kolesnikov A.V., Zhilenko D.Y. Protective ceramic titanium-oxide nanocoatings // *Glass and Ceramics*. 2015. V. 71, № 11-12. P. 392-395.
13. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Meshalkin V.P. et al. Zirconium-oxide based protective adhesive coatings. *Korroziya: Materialy, Zashchita*. 2015. № 3. P. 31-35.
14. 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.
15. Kerstner E.K., Kunsta S.R., Beltramia L.V.R., Vega M.R.O. et. al., Anticorrosive Performance of Commercial Nanoceramic Coatings on AISI 1010 // *Steel, Mater. Res.* 2014. № 17. P. 1497-1506.
16. H.E. Mohammadloo, A.A. Sarabi Titanium composite conversion coating formation on CRS in the presence of Mo and Ni ions: electrochemical and microstructure characterizations // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 387. P. 252-259.
17. H.E. Mohammadloo, A.A. Sarabi, Titanium-phytic acid nano structured conversion coating formation on CRS substrate // *Prog. Org. Coat.* 2016. V. 101 P. 391-399.
18. Yu-Te Tsai, Kung-Hsu Hou, Ching-Yuan Bai, Jeou-Long Lee, et. al., The influence on immersion time of titanium conversion coatings on electrogalvanized steel // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518, № 24. P. 7541-7544.
19. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Vagramyan T.A., Kostyuk A.G., Asnis N.A. Adhesion Conversion Coatings on Iron and Non-ferrous Metals Containing Titanium Used as Substrate for Painting // *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*. 2018. V. 26. № 1. P. 44-49.
20. Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Mazurova D.V., Vagramyan T.A., Shcherbina E.A. The Development of the Process of Applying Cerium-containing Protective Coatings on Steel Base // *Praktika Protivokorroziionnoj Zashchity*. 2018. № 2 (88). P. 45-51.
21. Joseph C. Woicik *Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES)*, Springer International Publishing Switzerland. 2016. 571 p.
22. P.Laha, Schram, H. Terry, Use of spectroscopic ellipsometry to study Zr/Ti films on Al // *Surf. Interface Anal.* 2002. V. 34, №1. P. 677-680.

Сведения об авторах

Абрашов Алексей Александрович, к.т.н.,
доцент, кафедра инновационных материалов и
защиты от коррозии»

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

Ваграмян Тигран Ашотович, профессор,
д.т.н., заведующий каф., кафедра инновацион-
ных материалов и защиты от коррозии

Костюк Анастасия Геннадьевна, студентка
Василенко Оксана Анатольевна, к.т.н., до-
цент, E-mail: 4428569@mail.ru

Information about authors

Abrashov Aleksey, Associate Professor,
Cand. of Sci., Dept. «Innovative materials and
corrosion protection»

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

Vagramyan Tigran, professor, Doctor of
technical science, Head of Dept. «Innovative
materials and corrosion protection»

Kostyuk Anastasiya, student
Vasilenko Oksana, Associate Professor, Cand.
of Sci., Cand. of Sci., E-mail: 4428569@mail.ru

Для цитирования

А.А. Абрашов, Н.С. Григорян, Т.А.
Ваграмян, А.Г. Костюк, О.А. Василенко.
Адгезионные наноразмерные слои на стали под
ЛКП на основе оксидов титана или циркония //
Гальванотехника и обработка поверхности. 2019.
Т. 27, № 3. С. 45-51.

For citation

A.A. Abrashov, N.S. Grigoryan, T.A.
Vagramyan, A.G. Kostuk, O.A. Vasilenko. Nano-
Adhesion Underlayers for Painting Based on
Titanium or Zirconium Oxides // Galvanotekhnika
I obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 3. P. 45-51.

ВСПОМОГАТЕЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ГАЛЬВАНИКИ
НАСОСЫ ФИЛЬТРЫ НАГРЕВАТЕЛИ МЕШАЛКИ

Advertisement for ELMA equipment for electroplating. The background is green with a hexagonal pattern and chemical symbols (H, CH, OH, N(CH)). The equipment shown includes: a blue and white submersible pump, a white vertical filter unit, a blue and white heater, a blue and white stirrer, a red and black pump, a blue and yellow handheld heater, and a white and grey stirrer. The ELMA logo and name are in the bottom left corner.

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 . 544.6;621.793; 628.34

Извлечение ионов кадмия из раствора снятия кадмия на основе нитрата аммония. Опыт промышленной эксплуатации погружного электрохимического модуля

**© Н. С. Ерохина¹, С. С. Кругликов¹, Д. Н. Васильев²,
М. В. Тарасова², Е. С. Кругликова³, Т. В. Пшеничкина¹**

¹ РХТУ им. Д. И. Менделеева; Москва, 125047,
Миусская пл. , 9, e-mail: skruglikov@mail.ru, тел. 89166169699

² Акционерное общество «Государственное машиностроительное
конструкторское бюро «Вымпел» им. И.И.Торопова»

³ Московский Политех, Москва, 107023, Б. Семеновская, 38

Ключевые слова: кадмирование, снятие кадмия, электромембранный метод, погружной электрохимический модуль, регенерация растворов.

Краткое описание процесса извлечения ионов кадмия из раствора снятия кадмиевых покрытий на основе нитрата аммония с использованием электромембранного процесса, основное преимущество которого – отсутствие необходимости контроля и наблюдения за его ходом в течение рабочей смены. Существенным недостатком является необходимость частой (два раза в неделю) замены раствора, который при этом содержит около 14 г/л ионов кадмия. Отмечено, что перспективной альтернативой для этого процесса может оказаться аналогичный процесс, в котором в католите вместо раствора серной кислоты будет находиться раствор нитрата аммония, либо безмембранный процесс, в котором кадмий осаждается на катоде непосредственно из раствора снятия.

Recovery of cadmium from stripping solutions based on ammonium nitrate. Industrial experience of the operation of the immersed electrochemical module

**© N.S. Erokhina¹, S. S. Kruglikov¹, D. N. Vasiliev²,
M.V. Tarasova², E.S. Kruglikova³, T.V. Pshenichkina¹**

¹ Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, 127047,
Miuskaya Sq., 9, e-mail: skruglikov@mail.ru, tel. +7-9166169699

² "State machine-building design bureau" Vympel "named after I.I. Toropova "

³ Moscow Polytechnical University,
Moscow, 107023, B. Semyonovskaya, 38

Keywords: cadmium plating, cadmium stripping, electromembrane process, immersed electrochemical module, solutions regeneration.

Brief description of cadmium recovery from stripping solutions based on ammonium nitrate by means of an electromembrane process. Major advantage of the process – there is no need for continuous control during the working shift. Its major disadvantage consists in frequent (twice a week) replacement of the solution which still contains appreciable amounts of cadmium ions. A replacement of sulfuric acid in the catholyte by ammonium nitrate solution and a non-membrane electrolysis have been suggested as promising alternatives for the existing electromembrane process.

Электролитические кадмиевые покрытия применяются для защиты от коррозии стальных деталей в судостроении и других отраслях промышленности [1-5].

Операция снятия кадмиевого покрытия с бракованных деталей и с подвесок является одним из источников загрязнения сточных вод гальванических цехов ионами кадмия. Поступление ионов кадмия в стоки от этой операции можно существенно уменьшить, если извлекать их электрохимическим методом непосредственно из раствора снятия в процессе его эксплуатации. В настоящее время в отечественной промышленности для снятия кадмия используют в основном растворы, содержащие 150-200 г/л нитрата аммония. Попытки удалять ионы кадмия из таких растворов проработкой при низкой плотности тока не дали положительного результата – вместо осаждения кадмия на катоде идет процесс восстановления ионов нитрата. Ввиду этого был разработан электромембранный метод [6], представляющий собой комбинацию двух последовательных этапов:

1) миграционный перенос ионов кадмия через катионообменную мембрану из раствора нитрата аммония, находящегося в анодной камере, в катодную камеру, содержащую раствор серной кислоты;

2) извлечение кадмия из католита путем электроосаждения на катоде [7].

Благодаря разделению катодного и анодного пространств устранена катодная реакция восстановления ионов нитрата, а разряд ионов водорода на катоде происходит как параллельная катодная реакция, выход по току которой в условиях стационарного режима процесса должен быть равен единице, минус число переноса ионов кадмия через мембрану. Иными словами, эффективность процесса извлечения ионов кадмия из раствора

снятия определяется исключительно числом переноса его ионов через мембрану. Последнее, как известно, можно рассчитать по формуле:

$$t_{\text{Cd}} = C_{\text{Cd}} U_{\text{Cd}} / (C_{\text{Cd}} U_{\text{Cd}} + C_{\text{NH}_4} U_{\text{NH}_4}),$$

где: t – число переноса какого-либо вида ионов, C – их концентрация, выраженная в моль-экв/л, а U – их подвижность.

Поскольку подвижность ионов кадмия и аммония близки по величине, а концентрация ионов аммония многократно превышает концентрацию ионов кадмия, то число переноса ионов кадмия и выход по току кадмия при любом режиме электролиза будут весьма низкими. Это означает, что для повышения скорости удаления ионов кадмия из раствора снятия необходимо увеличивать силу проходящего через электролизер постоянного тока. Таким образом, единственная возможность снижения расхода электроэнергии – уменьшение напряжения на клеммах электролизера, достигаемое путем уменьшения расстояния между катодом и анодом, оптимизация площади катода и увеличение площади мембраны. Увеличивать площадь анода экономически нецелесообразно ввиду его высокой стоимости (ниобий с электропроводным покрытием).

Описываемый процесс свыше двух лет успешно эксплуатируется на участке кадмирования одного из московских предприятий. Электролиз проводят ежедневно в течении всего рабочего дня при катодной плотности тока 5 А/дм². Погружной электрохимический модуль (ПЭМ) установлен непосредственно в ванну снятия кадмия. Контроль pH в анолите осуществляется два раза в сутки: перед началом рабочей смены и по окончании электролиза., не допускается снижения pH анолита ниже 3,5-2,5. Порошкообразный осадок кадмия (обычно около 50 г) снимают механически с катода в конце каждой рабочей смены.

Поскольку анодная реакция – разряд молекул воды с образованием кислорода и ионов водорода, то в процессе электролиза происходит подкисление анолита со скоростью, определяемой суммой скоростей переноса ионов кадмия через мембрану и переноса ионов сульфата в противоположном направлении (в концентрированных растворах электролитов селективность мембран существенно снижается, поэтому имеет место перенос через мембрану ионов сульфата из католита – раствора серной кислоты – в анолит). Ввиду этого раствор снятия кадмия полностью заменяют два раза в неделю. Описываемый процесс электрохимической обработки раствора снятия позволяет снизить поступление ионов кадмия от этой операции в сточные воды в несколько раз. Основное преимущество данного процесса – простота обслуживания установки и отсутствие необходимости контроля за ее работой в течение всей рабочей смены. Основные недостатки – значительный расход электроэнергии, как результат низкого выхода по току, и необходимость частой полной замены раствора, причем сбрасываемый раствор содержит значительное количество кадмия. Для устранения последнего недостатка рекомендовано использовать не одну, а две емкости с раствором снятия кадмия. Из емкости, в которой проводят операцию снятия кадмия с деталей и подвесок, раствор периодически переливают во вторую емкость, в которой установлен погружной электрохимический модуль. Из этой емкости раствор сбрасывают только после электрохимической обработки, достаточной для снижения концентрации ионов кадмия до заданного уровня.

Перспективным альтернативным процессом извлечения ионов кадмия из раствора снятия может оказаться изучаемый в настоящее время в

РХТУ им. Д.И. Менделеева безмембранный процесс извлечения кадмия путем электроосаждения на катоде непосредственно из рабочего раствора. Устранение стадии миграционного переноса ионов кадмия через мембрану позволило бы существенно интенсифицировать процесс и снизить потребление электроэнергии. Однако пока остается нерешенной проблема самопроизвольного осыпания высокодисперсного кадмиевого порошка с поверхности катода и последующего его растворения в электролите. Не исключено также, что удастся модифицировать действующую технологию – заменить серную кислоту в католите (в ПЭМе) раствором нитрата аммония, если удастся разработать режим электролиза, при котором катодный выход кадмия по току повысится до приемлемых значений. В условиях производства за одну смену осаждается около 50 г кадмия, что отвечает 25 Ач в расчете на 100%-ный выход по току.

Рассмотренный метод достаточно удобен для производства, так как он не требует постоянного контроля, нарастание дендритообразного осадка кадмия на катоде происходит достаточно медленно. Минусом данного метода является подкисление анолита, так как через мембрану в анодное пространство переходят ионы SO_4^{2-} , что в дальнейшем способствует подтраву стальных деталей. Следует также отметить, что число переноса ионов кадмия через мембрану уменьшается по мере снижения его концентрации в анолите, поэтому извлечь весь кадмий теоретически возможно только из католита. Дополнительное снижения поступления ионов кадмия в сточные воды можно обеспечить, если перед сбросом очередной порции анолита на 1-2 суток прекратить обработку в нем кадмированных деталей, а процесс электролиза продолжать.

Литература

1. Кудрявцев Н. Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979 – 351 с.
2. Ильин В.А. Цинкование и кадмирование. Под редакцией Вячеслава П.М. – М., Л.: МАШГИЗ, 1961. – 50 с.
3. Ямпольский А.М., Ильин В.А. Краткий справочник гальванотехника. Л: Машиностроение, 1981 – 269 с.
4. Смирнов К.Н., Архипов Е. А., Кравченко Д. В. Безаммонийный электролит кадмирования

References

1. Kudryavtsev N. T. Electrolytic coating with metals: textbook. allowance. M.: Chemistry, 1979. 351p.
2. Ilyin V.A. Galvanizing and cadmium plating. Edited by Vyacheslavov P.M. – M., L.: MASHGIZ, 1961.50 p.
3. Yampolsky A.M., Ilyin V.A. A brief guide to galvanoeengineering. L: Mechanical Engineering, 1981. 269p.

// Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23, №4. С. 20-24.

5. Смирнов К. Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Добавки для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования. Практика применения

// Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24, №2. С.35-38.

6. Патент № 2603522, МПК C25F 7/02 C23F 1/46. Способ электромембранной регенерации раствора снятия кадмиевых покрытий и устройство для его осуществления / Кругликов С.С., Колесников В.А., Колесников А. В., Губина О.А., Некрасова Н. Е., Одиноква И. В. №2015110480/02, заявл. 25.03.2015, опубл. 27.11.2016. Бюл. №33

7. Сироткин В.И., Казакова К.В., Кругликов С.С. Извлечение ионов кадмия из раствора снятия кадмиевых покрытий и промывных вод // Гальванотехника и обработка поверхности. 2005. Т. 13, № 3. С. 33-38.

4. Smirnov K. N., Arkhipov A. E., Kravchenko D. V. Resummoning electrolyte of cadmium. Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2015. V. XXIII. No. 4. P. 20-24.

5. Smirnov K. N., Kravchenko D. V., Arkhipov E. A. Additives for sulfate-ammonium electrolyte of cadmium plating. Application practice. Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2016. V. XXIV, No. 2. P. 35-38.

6. Patent 2603522 Rus. Federation Method electro-membrane regeneration removing cadmium coatings and device for its implementation.; publ. 27.11.2016.

7. Sirotkin, V. I., Kazakova K. V., Kruglikov, S. S., Extraction of cadmium ions from solution removing karmelich coatings and wash water. Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti. 2005. V. 13, № 3. P. 33-38.

Сведения об авторах

Ерохина Наталья Сергеевна – студент-магистрант, кафедра ТНВиЭП

Кругликов Сергей Сергеевич - д.х.н., профессор, skruglikov@mail.ru

Васильев Д. Н. – главный металлург

Тарасова М. В. – инженер-технолог

Кругликова Елена Сергеевна – к.х.н., доцент

Пшеничкина Татьяна Викторовна – к.х.н., доцент, кафедра аналитической химии

Information about authors

Erochina N.S., student, mob. tel: 89774193500

Sergey S. Kruglikov, Dr.Sci., professor

Vasiliev D.N., Chief Metallurgist,

Tarasova M.V., engineer-technologist

Kruglikova E.S., acc.prof., cand.Sci

Pshenichkina T.V., Associate Professor, Cand. of Sci.; E-mail: tpshenichkina@muctr.ru

Для цитирования

Н.С. Ерохина, С.С. Кругликов, Д.Н. Васильев, М.В. Тарасова, Е.С. Кругликова, Т.В. Пшеничкина. Извлечение ионов кадмия из раствора снятия кадмия на основе нитрата аммония. Опыт промышленной эксплуатации погружного электрохимического модуля// Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 3. С. 52-55.

For citation

N.S. Erokhina, S.S. Kruglikov, D.N. Vasiliev, M.V. Tarasova, E.S. Kruglikova, T.V. Pshenichkina. Recovery of cadmium from stripping solutions based on ammonium nitrate. Industrial experience of the operation of the immersed electrochemical module// Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti. 2019. V. 27, № 3. P. 52-55.

Как тяжело терять друзей,
Как тяжело, когда уходят,
Навек, не закрывая дверь,
И к нам дороги не находят

В память о Харламове Валерии Игоревиче



Ушел из жизни Валерий Игоревич Харламов.

Ушел после тяжелой продолжительной болезни....

Валерий Игоревич Харламов окончил кафедру электрохимии МХТИ им Д.И. Менделеева. Он начал заниматься научной работой еще будучи студентом младших курсов, а выполненная им под руководством профессора Кругликова С.С. дипломная работа по микрораспределению металлов

и сплавов вызвала большой интерес в научных кругах. Наряду с научной работой он активно занимался общественной работой, был заместителем секретаря комитета ВЛКСМ института по международной работе. И он сумел организовать работу этого направления на очень высоком уровне. Иностранцы студенты и аспиранты института воспринимали его как своего старшего товарища, умного, доброжелательного, тактичного, отзывчивого, к которому приходили и за советом и реальной помощью и поделиться радостями.

В 1987 В.И. Харламов под руководством Т.А. Ваграмяна защитил кандидатскую диссертацию по теме «Электроосаждение латуни из бесцианидных электролитов», которая имела большое практическое значение. Разработанная им технология прошла успешные испытания на магнитогорском метизно - металлургическом комбинате и была впоследствии внедрена на ряде предприятий. После окончания аспирантуры В.И. Харламов был принят на работу в МХТИ в качестве преподавателя кафедры ТЭП и всегда с большой ответственностью относился к преподаванию. Он читал прекрасные лекции студентам института и заводским технологам на курсах повышения квалификации.

В трудные 90-е годы В.И. создал и возглавил малое предприятие по выпуску продуктов для гальванических производств. Был награжден медалями ВДНХ. В 2001 году В.И. Харламов блестяще защитил докторскую диссертацию и вскоре стал профессором РХТУ.

В.И. Харламов был одним из ведущих российских экспертов в области гальванотехники. Он внес значительный вклад в разработку современных отечественных технологий цинкования, меднения, никелирования, серебрения и др. Является автором более 160 научных публикаций.

Валерий Игоревич навсегда останется в наших сердцах как обаятельный, остроумный, талантливый, порядочный и честный человек.

Мы глубоко скорбим о невосполнимой утрате!

Прощай, Сережа!

Ушел из жизни Сергей Станиславович Виноградов....

Ушел после тяжелой непродолжительной болезни....

Сергей Станиславович Виноградов окончил кафедру Технологии электрохимических производств в 1978 году. Потом три года был аспирантом профессора С.С. Кругликова, и в 1981 году защитил кандидатскую диссертацию по теме "Изучение возможностей подбора электролитов, обеспечивающих получение гальванических покрытий с заданным распределением металла по толщине".

Следующим этапом стала работа над докторской диссертацией, которую он успешно защитил в 2004 году на тему: «Разработка принципов создания экологически безопасного гальванического производства», получив степень доктора технических наук сразу по двум специальностям «Технологии электрохимических процессов» (05.17.03) и экологии (03.00.16). В дальнейшем С.С. Виноградов на протяжении ряда лет был одним из самых активных членов Специализированного Совета по присуждению учёных степеней.

С 2001 г. Сергей Станиславович преподавал на родной кафедре курс экологии и одновременно трудился на предприятии «Импульс».

Он автор 159 научных трудов, 5 книг и 2 учебных пособий. Три его монографии пользуются высокой популярностью среди специалистов предприятий, занимающихся гальваникой и очисткой сточных вод. Две его монографии «Экологически безопасное гальваническое производство» и «Организация гальванического производства. Оборудование, расчёт производства, нормирование» очень востребованы и переиздавались большим тиражом два раза.

Его работы, связанные с водопотреблением в гальваническом производстве позволили организовать не только малосточные, но и бессточные производства, и впервые в мире решить проблему замены кадмиевого покрытия. Новое гальванотермическое покрытие такой же толщины, как и гальваническое кадмиевое, не уступает по коррозионной стойкости и защитной способности при испытаниях последнего.

Награждён 3 серебряными и 1 бронзовой медалями ВДНХ СССР. С 1992 года он был активным членом редколлегии журнала «Гальванотехника и обработка поверхности»; членом экспертной комиссии Государственной экологической экспертизы Ростехнадзора РФ; консультантом Роспатента РФ. Он внес значительный вклад в разработку современных технологий по рациональному водопотреблению, очистке сточных вод и водоотведению.

В 2012 году Сергея Станиславовича пригласили ведущим научным сотрудником в ФГУП «ВИАМ», где он затем возглавил лабораторию «Коррозия и защита металлических материалов» и создал коллектив молодых, талантливых специалистов и соратников.

Сергей Станиславович останется в наших сердцах чутким и отзывчивым другом, коллегой и товарищем, талантливым и честным человеком.

Мы глубоко скорбим о невосполнимой утрате!



Коллеги и друзья

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" БЛТ
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 строительным-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, драг-металлов и их сплавов, многослойные и композиционные покрытия, а также нанесения оксидных, хроматных и фосфатных покрытий на металлы и сплавы.

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

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

Мастер-класс: обучение работе на ячейке Хулла.

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

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля.

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

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

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

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

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

Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации

СРОКИ ПРОВЕДЕНИЯ И УСЛОВИЯ УЧАСТИЯ В 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., Shakhamaier 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 рабочий, 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 С23С 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» 2019/2; каталог стран СНГ 2019/2;
Каталог Украины 2019/2; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2019/2.

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. 35)
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. 57)
600033 г.Владимир, ул. Элеваторная 6;
E-mail: vladimir@vladbmt.ru, www.vladbmt.ru;
(4922) 522343, 522348, факс (4922)522314

Гальванические технологии (стр. 34)
г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 178-Е;
тел. (831)275-82-60, 275-82-62, 415-75-16; info@
galvanotech.ru

ООО "ГРАНИТ-М" (стр. 34)
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. 40)
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. 41)
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. 43)
Тел. 8(495)1080727, www.galvex.ru; E-mail:
sales@galvex.ru

Компания "СОНИС" (стр. 33)
108841, г. Троицк, ул. Полковника Курочки-
на, д. 19, пом. 12

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

ООО ПК "НПП СЭМ.М" (стр. 42)
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. 39)**
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. 38)
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. 36)
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. 44)
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. 37)
420030, г.Казань, ул. Набережная, 4.
тел: (843)214-52-25; E-mail: info@chemp.ru, www.
chemp.ru

ТД "Элма" (стр. 51)
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 № 1934. Тираж 500 экз.

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

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+