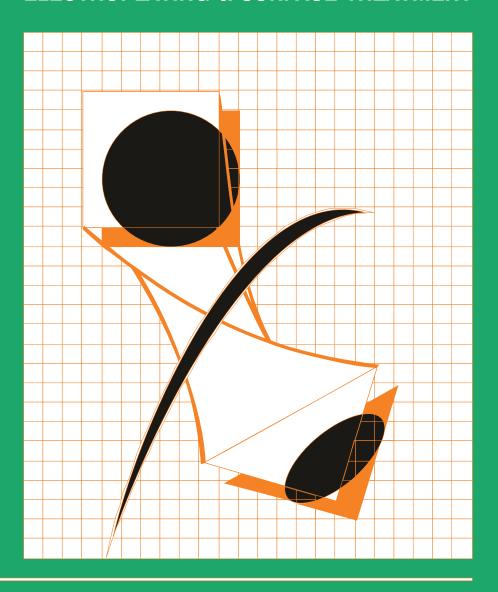
ГАЛЬВАНОТЕХНИКА

И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT



Наука Экология Технология Оборудование Печатные платы Образование Science
Environments
Processes
Equipment
PC boards
Training



ООО «НАВИКОМ» представляет



программное обеспечение «СМАРТ-Контроль»

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

Функциональные возможности:

- 1. Сбор, отображение и хранение (архивирование и выгрузка) данных о работе агрегата выпрямительного (АВ), в том числе следующих параметров:
 - Ток
 - Напряжение
 - Полярность
 - Время
- Режим работы (ручной/по программе)
- 2. Управление параметрами работы:

 - ✓ Ток ✓ Напряжение
 - Полярность
 - Запуск/останов
 - Запуск программы
- 3. Просмотр и редактирование программ (как встраиваемых в АВ, так и хранимых в ПК).
- 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.



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

*	T	Лицензированная версия			
Функционал	Демо-версия	Оператор	Технолог	Администратор	
Редактирование списка выпрямителей	+			+	
Редактирование списка пользователей	151	3 7	152	+	
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	100	/s=	+	+	
Изменение настроек выпрямителя	(#)	716		+	

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/.

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, vin-62@mail.ru

д.х.н. Байрачный Б.И., Харьков, Украина; д.т.н. Ваграмян Т. А., 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;

д.х.н. Целуйкин В.Н., Саратов, 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, vin-62@mail.ru

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;
Tseluikin V.N., Saratov, Russia;
Vagramyan T.A., Moscow, Russia;
Zharskii I.M., Minsk, Belorussia

125047, Moscow, Miusskaya Sq.9

Tel.: 7(499)978-59-90, Fax:7(495)609-29-64

E-mail: gtech@muctr.ru

Founders

Kudryavtsev V.N. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

Sponsors

"Umicore Galvanotechnik" GmbH, Schwaebisch Gmuend, Germany

Russian-english abstracts translator prof.Kruglikov S.S.

Российское общество гальванотехников www.galvanicrus.ru

Журнал www.galvanotehnika.info

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Издаётся с 1992 г.

 N_{9} 3

2020 год том 28

Содержание

Электроосажде-	Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из	
ние металлов и	разбавленного глицинатно-аммиакатного электролита	
сплавов	Д.В.Бурляев, К.Е.Тинаева, А.Е.Тинаева, О.А.Козадеров	4
<i>(11.000)</i>	Химико-гальваническая металлизация угле- и стеклопластика	
	Р.К. Салахова, А.Б. Тихообразов, Т.Б. Смирнова, С.Г. Кирилин	13
	Исследование электрохимического осаждения и свойств	
	композиционных покрытий никель—хром—нитрат графита	
	В.Н. Целуйкин, А.В. Яковлев, А.С. Мостовой, А.С. Джумиева	22
Альтернатив-	Использование вибрационной механохимической обработки	
ные способы	с одновременным нанесением оксидного покрытия на алюминиевый	
	сплав АК5М2 в пищевой промышленности	
нанесения	В.В. Иванов, С.И. Попов, Н.С. Донцов, Ю.Н. Денисенко	28
покрытий		
Экология и	Очистка кислотно-щелочных сточных вод гальванического	
ресурсосбережение	производства с использованием инновационных реагентов	
persperse	Е. Н. Кузин, А. Б. Фадеев, Н. Е. Кручинина,	37
	А. Д. Зайцева, З. К. Мискичекова, Т. И. Носова	
	Обезвреживание сточных вод ванны улавливания процесса	
	электро-осаждения сплава цинк-никель	
	И.А. Адудин, М.С. Солопчук, Н.С. Григорян,	57
	А.Н. Серов, Н.А. Аснис, Т.А. Ваграмян	
Персоналии	К столетнему юбилею профессора К. М. Тютиной (1920-2017 гг.)	48
11нформация	Курсы повышения квалификации	66-67
<i>J</i> 1 .	Выставки, конференции, семинары	56
	Информация для авторов	68-70

Российское общество гальванотехников www.qalvanicrus.ru

ELECTROPLATING & SURFACE TREATMENT

Published since 1992

 N_{0} 3

2020

v. 28

Contents

Electroplating of	Electrodeposition of zink-nickel coatings from diluted	
1 0 3	glycine-ammiacate electrolyte	
metals and alloys	D. V. Burliaev, A. E. Tinaeva, K. E. Tinaeva, O. A. Kozaderov	4
	Chemical and electrochemical metallization of carbon and	-
	glass- polymer composites	
	R.K. Salakhova, A.B. Tikhoobrazov, T.B. Smirnova,	13
	S.G. Kirilin	
	Investigation of electrochemical deposition and properties of	
	composite coatings nickel—chromium—graphite nitrate	
	V.N. Tseluikin, A.V. Yakovlev, A.S. Mostovoy, A.S. Dzhumieva	22
Alternative treatments	The use of vibrational mechanochemical treatment with	
	simultaneous application of oxide coating on aluminum alloy	
	AK5M2 in the food industry	
	V.V. Ivanov, S.I. Popov, N.S. Dontsov, Ju.N.Denisenko	28
Environment and	Purification of acid-alkaline waste of annual production with	
Resources Saving	the use of innovative reagents	
1103000000	E.N. Kuzin, A. B. Fadeev, N.E. Kruchinina, T.I. Nosova,	37
	Z.K. Miskichecova, A.D. Zaytseva	
	Decontamination of waste water in adrag-out recovery bath	
	of zinc-nickel alloy electrodeposition	
	I.A. Adudin, M.S. Solopchuk, N.S. Grigoryan,	57
	A.N.Serov, N.A. Asnis, T.A. Vagramyan	
Personal	100 years Anniversary of Prof. K.M. Tutina	48
Information	On the training courses for plating engineers	66-67
J	Congressess, Conferences, Meetings	56

Russian Society of Platers www.galvanicrus.ru

DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_3_4

УДК 544.654.2

Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из разбавленного глицинатно-аммиакатного электролита

© 2020 Д. В. Бурляев, К. Е. Тинаева, А. Е. Тинаева, О. А. Козадеров

Воронежский государственный университет, 394018, Воронеж, Университетская пл., 1. Тел. +7(473)2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Изучены кинетические закономерности процесса электроосаждения покрытий сплавами цинк-никель из разбавленного глицинатно-аммиакатного электролита (рис. 1, 2). Установлено влияние добавки аминоуксусной кислоты на механизм процесса электроосаждения (рис. 1, 2), выход по току (табл. 1), морфологию поверхности (рис. 4), химический (табл. 1, рис. 4) и фазовый (рис. 3) состав синтезируемых покрытий. Показано, что процесс катодного осаждения цинк-никелевых покрытий из аммиачно-хлоридного электролита протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме, причем стадия переноса заряда является необратимой. Введение глицина в концентрации $0.08~\mathrm{M}$ в разбавленный аммиачно-хлоридный электролит не меняет диффузионно-кинетический механизм электрохимического осаждения, но приводит к уменьшению выхода по току. Вероятно, увеличивается вклад реакции выделения водорода в общую скорость катодного процесса. В присутствии аминоуксусной кислоты покрытия являются мелкозернистыми, характеризуются более развитой неоднородной поверхностью и повышенной атомной долей никеля в осаждаемом гетерогенном сплаве, состоящем преимущественно из цинка и γ -фазы ($\mathrm{Ni}_2\mathrm{Zn}_1$).

Ключевые слова: электроосаждение; цинк-никелевые сплавы; покрытия; аммиачно-хлоридный электролит; глицин; выход по току; хроноамперометрия; вольтамперометрия.

Electrodeposition of zink-nickel coatings from diluted glycine-ammiacate electrolyte

© 2020 D. V. Burliaev, A. E. Tinaeva, K. E. Tinaeva, O. A. Kozaderov

Voronezh State University, 394018, Voronezh, Universitetskaya pl., 1 Phone: +7(473)2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

The kinetics of zinc-nickel coatings electrodeposition from a diluted glycinate-ammiacate electrolyte was studied (Fig. 1, 2). The effect of aminoacetic acid on the mechanism of the electrodeposition process (Fig. 1, 2), current efficiency (Table 1), surface morphology (Fig. 4), chemical (table 1, Fig. 4), and phase (Fig. 3) composition of the synthesized coatings was analyzed. It was shown that the cathodic deposition of zinc-nickel coatings from an ammonia-chloride electrolyte proceeds in a mixed diffusion-kinetic mode, and the charge transfer stage is irreversible. The presence of glycine at a concentration of 0.08 M in an ammonia chloride electrolyte does not change the diffusion-kinetic mechanism of

electrochemical deposition, but leads to a decrease in current efficiency. The contribution of the hydrogen evolution reaction to the overall rate of the cathodic process is likely to increase. In the presence of aminoacetic acid, the coatings are fine-grained, characterized by a more developed nohomogeneous surface and an increased atomic fraction of nickel in the deposited heterogeneous alloy, which consists mainly of zinc and the γ phase (Ni,Zn₁).

Keywords: electrodeposition; zinc-nickel alloys; coatings; ammonia-chloride electrolyte; glycine; current efficiency; chronoamperometry; voltammetry.

Введение

Покрытия сплавами цинк-никель могут обеспечивать как электрохимическую, так и барьерную защиту стали от коррозии [1,2]. При содержании никеля 12-18% по массе такие покрытия характеризуются существенно более высоким коррозионным сопротивлением и лучшими механическими свойствами по сравнению с цинковыми, сохраняя при этом анодный механизм защиты [1-4]. В индустрии они постепенно вытесняют покрытия на основе токсичного кадмия, применение которого нежелательно по экологическим причинам, а также ввиду канцерогенных свойств [5-7], что особенно актуально в авиационной [4,8] авиакосмической [1,6], автомобильной [5,9] промышленности.

Противокоррозионные и механические свойства покрытий цинк-никель сильно зависят от фазового состава, при этом лучшей противокоррозионной эффективностью характеризуются гомогенные покрытия, состоящие из γ -фазы состава $\mathrm{Ni_2Zn_{11}}$ (или $\mathrm{Ni_5Zn_{21}}$) [1,4,7,10]. На практике сплавы системы Zn-Ni, как правило, могут состоять из 5 основных фаз в зависимости от химического состава [1,11]:

- 1. Атомная доля никеля xNi < 2-3 ат. % твердый раствор никеля в цинке (η -фаза).
- 2. 4 ат. $\% < x{\rm Ni} < 11$ ат. % интерметаллид ${\rm Ni_3Zn}_{22}$ (δ -фаза) в смеси с кристаллическим цин-
- 3.~12–13 ат. % < xNi < 30–33 ат. % интерметаллид $\mathrm{Ni_2Zn_{11}}$ / $\mathrm{Ni_5Zn_{21}}$ (γ -фаза) в смеси с кристаллическим цинком. При увеличении xNi до 45 ат. % и выше формируется фаза кристаллического никеля, при этом уменьшается количество γ -фазы.
- 4. 68 ат. $\% < x{\rm Ni} < 77$ ат. % сплав состоит из β -фазы состава NiZn.
- 5. $x{
 m Ni} > 77$ -78 ат. % твердый раствор цинка в никеле (α -фаза).

При этом в ходе формирования цинк-никелевого покрытия, а также во время его последующего анодного растворения могут формироваться и другие фазы системы Zn-Ni [6, 12].

Основным методом получения покрытия цинк-никель является катодное электроосаждение [13] с использованием электролитов различного состава. Покрытия осаждают из оксалатных [14], цитратных [15], сульфатных [16], хлоридных

[17], сульфатно-хлоридных [18], этилендиаминовых [19], аммиакатных и хлоридно-аммиакатных [5,7,18,20] растворов. Менее популярны в настоящее время цианидные, сульфаматные и пирофосфатные электролиты по экологическим причинам, а также ввиду невысокой производительности и дороговизны [18]. Широко используют комплексообразующие добавки, обеспечивающие более компактную морфологию покрытий, мелкозернистость, гладкость, характерный блеск: ацетат натрия в слабощелочных электролитах [21], амины в сильнощелочных электролитах [13], 5,5'-диметилгидантоин [13], сахарин [22], полиэтиленгликоль, кумарин, пиперональ и ванилин [23], желатин [24], борная кислота, глицерин, маннит, сорбит [2, 25] и многие другие.

Полилигандные аммиачно-хлоридно-глицинатные растворы с относительно высокой концентрацией компонентов также являются перспективными электролитами для осаждения сплавов системы цинк-никель. Добавка аминоуксусной кислоты улучшает морфологию покрытий, снижая скорость реакции выделения водорода, тем самым повышая выход по току целевого процесса электроосаждения [1,6,7,26]. Однако, как правило, такие слабокислые электролиты имеют сравнительно невысокую производительность (0,5 - 2,0 А/дм²) и эффективнее работают при повышенных температурах (40 - 60 °C), что приводит к повышенному расходу электроэнергии. Слабощелочные аммиачные электролиты более производительны (до 5 A/дм²), но экологически небезопасны [18] и нестабильны из-за высокой летучести NH₃.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей соосаждения цинка и никеля из слабокислого разбавленного аммиачно-хлоридно-глицинатного электролита при комнатной температуре, а также характеризация химического, фазового состава и морфологии поверхности синтезируемых цинк-никелевых покрытий.

Методическая часть

Цинк-никелевые покрытия осаждали в потенциостатических или потенциодинамических условиях поляризации на медную или золотую подложку из аммиачно-хлоридных растворов: $0.04~\mathrm{M~ZnCl_2} + 0.08~\mathrm{M~NiCl_2} + 2.00~\mathrm{M~NH_4Cl}$ (pH 3.4)

и $0.04 \text{ M ZnCl}_2 + 0.08 \text{ M NiCl}_2 + 2.00 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 0.08$ М NH₂CH₂COOH (рН 3.5) в условиях естественной аэрации. Растворы приготовлены на дважды дистиллированной воде (бидистиллятор УПВА-5) из ч.д.а. и х.ч. реактивов. Электрохимические измерения проводили при комнатной температуре 293±2 К в трехэлектродной ячейке без разделения катодного и анодного пространств. Потенциодинамический и потенциостатический режимы электролиза реализованы при помощи компьютеризированного потенциостата/гальваностата ІРС-Рго L. Рабочим электродом служила медная пластина (геометрическая площадь $S_{\rm geom} = 1~{\rm cm^2}$) или золотой электрод (S $_{\mathrm{geom}} = 0.14~\mathrm{cm}^2$). Подготовка электродов включала полировку до зеркального блеска на замше с водной суспензией MgO, обезжиривание этанолом, промывание бидистиллированной водой и сушку в токе аргона. Медный электрод перед полировкой дополнительно механически зачищали на шлифовальной бумаге. Вспомогательный электрод - платиновая пластина, электрод сравнения – хлоридсеребряный электрод. Потенциалы Е в работе приведены по шкале стандартного водородного электрода (ст.в.э.). Плотность тока і рассчитана на единицу геометрической площади электродов.

Морфологию поверхности синтезируемых покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), микроскоп JSM-6380LV. Для определения химического состава покрытий использовали метод рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (система микроанализа INCA 250), фазового — метод рентгеновской дифракции (дифрактометр ARL X'TRA Thermo Scientific).

Результаты РЭМ-, РСМА- и дифрактометрических исследований получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ (http://ckp.vsu.ru).

Циклические вольтамперограммы регистрировали, сканируя потенциал со скоростью V от бестокового стационарного значения вначале в катодную область до E = -1200 mB, затем в обратном направлении до +400 mB. Параметр V при регистрации катодных потенциодинамических кривых варьировали от 2 до 200 mB/c. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий толщиной ~5 мкм осуществляли в потенциостатическом режиме поляризации в интервале катодных потенциалов от -860 mB до -1000 mB. Выход по току определяли гравиметрическим методом.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Анализ циклических вольтамперограмм, полученных на золотом электроде в аммиачнохлоридных растворах, показывает, что введение глицина в состав электролита способствует небольшому сдвигу потенциалов катодного осаждения в положительную сторону (рис. 1).

Максимумы A1—A3, наблюдаемые на анодной ветви циклических вольтамперограмм при инверсионном растворении осажденных покрытий, полученных в растворах без добавки и с добавкой глицина, также несколько смещены друг относительно друга. Согласно [27] анодные пики A1 и A2 соответствуют избирательному растворению Zn из Zn,Ni-сплавов различного фазового состава (α -, γ -, η -фазы), а максимум A3 — растворению никеля из обесцинкованного покрытия. Таким образом, по данным циклической вольтамперометрии предварительно можно заключить, что химический и/или фазовый состав покрытия, вероятно, меняется при введении глицина в раствор.

Увеличение скорости развертки потенциала приводит к росту максимального тока i_{max} на катодной ветви циклической вольтамперограммы. При этом зависимость i_{max} от V спрямляется в критериальных координатах Рендлса-Шевчика (рис. 26). В свою очередь, потенциал катодного максимума сдвигается в отрицательную сторону при увеличении V, соответствующая зависимость линеаризуется в полулогарифмических координатах (рис. 2a).

Это свидетельствует о том, что стадия переноса заряда является необратимой, а процесс электроосаждения в целом включает замедленную диффузионную стадию массопереноса разряжающихся ионов к поверхности электрода [28]. Таким образом, катодное осаждение сплава цинкникель в разбавленном аммиачно-хлоридном растворе протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме.

Введение глицина в раствор не изменяет механизм процесса электроосаждения. Однако отрезки, отсекаемые i_{max} , $V^{1/2}$ -прямыми на оси токов (рис. 26), имеют различную величину для растворов без глицина и с его добавкой (4.8 и 6.8 мА/см² соответственно). Предполагая, что эти значения отвечают общей скорости кинетически контролируемых катодных процессов $i_k = i_H + i_{Ni}$, включающих процесс осаждения никеля (iNi) и побочную реакцию выделения H_2 (i_H), можно заключить, что в разбавленном слабокислом глицинатно-аммиакатном электролите параметр ік выше, чем в аммиачно-хлоридном растворе в отсутствие глицина.

Одна из возможных причин наблюдаемого роста i_k — это снижение перенапряжения выделения водорода в связи с ростом концентрации никеля в покрытии. Действительно, по данным PCMA введение глицина в раствор приводит к росту атомной доли Ni в покрытии (табл. 1), а выход по току

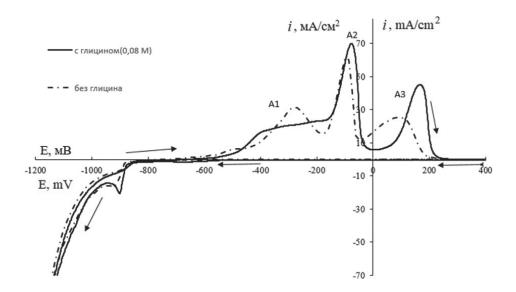


Fig. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные в аммиачно-хлоридных электролитах.
Подложка — Au, скорость сканирования потенциала 10 мB/c
Fig. 1. Cyclic voltammograms obtained in ammonium chloride electrolytes.

Au the substrate, the potential scan rate is 10 mV/s

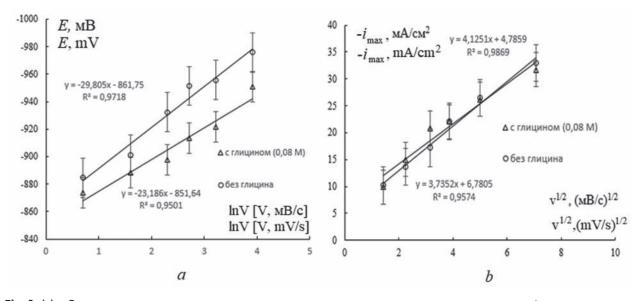


Fig. 2. (a) — Зависимость потенциала максимума катодного осаждения от натурального логарифма скорости развертки потенциала; (b) — Зависимость плотности максимального тока катодного осаждения от квадратного корня из скорости сканирования потенциала

Fig. 2. (a) - Dependence of the peak potential on the natural logarithm of the potential scan rate; (b) - Dependence of the peak current density of cathodic deposition on the square root of the potential scan rate

процесса электроосаждения при этом, напротив, снижается.

При $\rm E_{\rm dep}=-860~u$ -880~mB в отсутствие глицина выход по току принимает достаточно высокое значение около 90% и с учетом погрешности определения почти не зависит от потенциала осаждения, резко уменьшаясь при $\rm E_{\rm dep}=-900~mB$, видимо, из-за заметного увеличения скорости выделения

водорода. Аналогичное существенное снижение выхода по току при $\rm E_{\rm dep}=-900~mB$ наблюдается и в растворе с глицином. Обращает на себя внимание относительно низкое значение выхода по току (71%) при $\rm E_{\rm dep}=-860~mB$, что можно объяснить следующим образом. Именно при этом потенциале наблюдается максимальный рост (более чем вдвое, примерно на 7 ат. %) содержания никеля в

Таблица 1. Химический состав и выход по току цинк-никелевых покрытий, полученных электроосаждением из аммиачно-хлоридного раствора, не содержащего (числитель) и содержащего (знаменатель) добавку глицина (C = 0.08 M)

Table 1. The chemical composition of zinc-nickel coatings and the current efficiency of their electrodeposition from an ammonia-chloride solution that does not contain (numerator) and contains (denominator) glycine additive ($C=0.08~\mathrm{M}$)

$egin{array}{c} E_{ m dep}, { m MB} \ E_{ m dep}, { m mV} \end{array}$	Атомная доля никеля, % Atomic fraction of nickel, %	Выход по току, % Current efficiency, %
-860	5.7±0.2 12.9±0.6	89±2 71±2
-880	9.2±0.3 10.9±0.5	94±3 86±2
-900	9.3±0.3 9.9±0.4	74±1 72±1

покрытии после добавления глицина в раствор, приводящий, вероятно, к весьма выраженному ускорению побочной реакции выделения водорода и снижению, в итоге, выхода по току.

Отметим, что в растворах с большей концентрацией солей металлов (0.15 M ZnCl₂ + 0.30 M NiCl₃ $+3.00 \text{ M NH}_{\bullet}$ Cl) и глицина (0.3 M) с pH \sim 3.5 в [7] при введении аминокислоты в раствор наблюдалось не уменьшение, а небольшое (~5%) повышение выхода по току процесса электроосаждения, при этом общая скорость катодных процессов с кинетическим контролем (параметр $i_{\scriptscriptstyle k}$) снижалась. Можно предположить, что введение глицина, вероятно, способствует уменьшению скорости осаждения никеля \mathbf{i}_{Ni} (например, за счет комплексообразования и затруднения разряда комплексных ионов) и увеличению скорости выделения водорода $i_{\scriptscriptstyle H}$ (поскольку приводит к росту атомной доли никеля в покрытии и, как следствие, снижению перенапряжения выделения водорода). В слабокислых растворах с высокой концентрацией ионов никеля, скорее всего, выполняется соотношение i_{N_i} > і_н (в исследуемой области потенциалов), а потому выход по току относительно высок и в небольшой степени зависит от добавки глицина, что и наблюдается в [7]. В разбавленных же растворах с тем же рН, по всей видимости, справедливо уже обратное соотношение i_{Ni} < i_{H} . Оно становится еще более выраженным ($i_{Ni} << i_{H}$) при добавлении глицина и тем более при сдвиге потенциала в катодную сторону, что и приводит, по всей видимости, к наблюдаемому здесь снижению выхода по току при введении аминокислоты в электролит.

Независимо от потенциала осаждения $E_{\rm dep}$ и наличия глицина в растворе осаждаемые ${\rm Zn,Nic}$ сплавы построены на основе цинка и являются гетерогенными, поскольку по данным рентгеновской дифрактометрии наряду с ${\rm Zn}$ содержат и ин-

терметаллид ${\rm Ni}_2{\rm Zn}_{11}$, отвечающий γ -фазе системы Zn-Ni (рис. 3).

Анализ микроморфологии поверхности цинкникелевых покрытий с использованием данных, полученных методом РЭМ (рис. 4), показывает, что влияние добавки глицина к аммиачно-хлоридному электролиту осаждения не является однозначным. С одной стороны, покрытия, синтезированные из глицинсодержащего раствора, характеризуется уменьшением размера структурных элементов при $E_{\rm dep} = -860$ и -900 мВ.

С другой стороны, при потенциале осаждения $E_{\rm dep}=-880\,$ мВ такие покрытия обладают более развитой и менее однородной поверхностью. Последнее может быть связано с ускорением катодного выделения водорода в ходе электроосаждения вследствие добавления аминоуксусной кислоты к

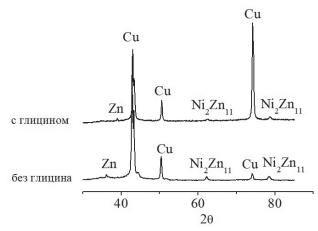


Fig. 3. Рентгеновские дифрактограммы Zn, Ni-покрытий, полученных электроосаждением на медную подложку из аммиачно-хлоридных растворов без глицина и с глицином (0.08 M) при потенциале осаждения $E_{\rm dep} = -900$ мВ **Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of Zn, Ni-coatings obtained by electrodeposition on a copper substrate from ammoniachloride solutions without glycine and with glycine (0.08 M) at a deposition potential of $E_{\rm dep} = -900$ mV

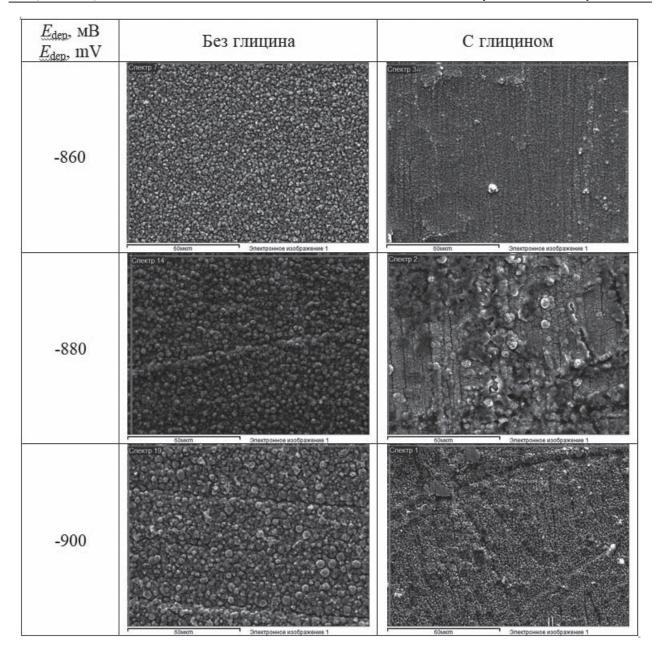


Fig. 4. РЭМ-фотографии поверхности Zn,Ni-сплавов, полученных электроосаждением из аммиачно-хлоридного электролита без добавки и с добавкой глицина в концентрации 0.08 М при разных потенциалах осаждения Fig. 4. SEM photographs of Zn,Ni-alloys obtained by electrodeposition from ammonia chloride electrolyte without additives and with glycine at a concentration of 0.08 M at different deposition potentials

электролиту осаждения. Очевидно, такие покрытия вряд ли обеспечат высокоэффективную противокоррозионную защиту.

Выводы

1. Катодное осаждение цинк-никелевых покрытий из разбавленного глицинатно-аммиа-катного электролита включает необратимую стадию переноса заряда и осложнено диффузионным

подводом ионов металлов из раствора к поверхности электрода.

2. Электрохимически синтезированные из разбавленного аммиачно-хлоридного электролита цинк-никелевые покрытия построены на основе цинка и являются гетерогенными сплавами, включающими Zn и интерметаллическую γ -фазу состава Ni_2Zn_{11} . Добавление глицина не оказывает существенного влияния на фазовый состав покрытий, но приводит к обогащению сплава никелем, что наиболее заметно при менее отрица-

тельных потенциалах осаждения. Выход по току целевого процесса несколько снижается, вероятно, вследствие уменьшения перенапряжения выделения водорода в связи с возрастанием количества никеля в покрытии.

3. Электроосаждение Zn,Ni-сплавов из разбавленного глицинатно-аммиакатного электролита позволяет получать более мелкозернистые покрытия с развитой неоднородной поверхностью.

Литература

- 1. Maizelis A., Bairachny B. Voltammetric Analysis of Phase Composition of Zn-Ni Alloy Thin Films Electrodeposited from Weak Alkaline Polyligand Electrolyte // Journal of Nano- and Electronic Physics. 2017. V. 9, \mathbb{N}_2 5. P. 1-7.
- 2. Oliveira E.M., Carlos I.A. Study of the effect of mannitol on ZnNi alloy electrodeposition from acid baths and on the morphology, composition, and structure of the deposit // Journal of Applied Electrochemistry. 2009. V. 39. P. 1849-1856.
- 3. Feng Z., An M., Ren L., Zhang J., Yang P, Chen Z. Corrosion mechanism of nanocrystalline Zn–Ni alloys obtained from a new DMH-based bath as a replacement for Zn and Cd coatings // RSC Advances. 2016. V. 6. P. 64626.
- 4. Fedi B., Gigandet M.P., Hihn J.Y., Mierzejewski S. Structure determination of electrodeposited zinc-nickel alloys: thermal stability and quantification using XRD and potentiodynamic dissolution // Electrochimica Acta. 2016. V. 215. P. 652-666.
- 5. Anwar S., Khan F., Zhang Y., Caines S. Optimization of Zinc-Nickel Film Electrodeposition for Better Corrosion Resistant Characteristics // The Canadian Journal of Chemical Engineering. 2019. V.97. P. 2426.
- 6. Maizelis A. Voltammetric Analysis of Phase Composition of Zn-Ni Alloy Thin Films Electrodeposited under Different Electrolyze Modes // 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties. Kharkiv, 2017. P. 1.
- 7. Козадеров О.А., Бурляев Д.В. Электроосаждение цинк-никелевых сплавов из глицин-содержащего аммиачно-хлоридного электролита // Материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию Воронежского государственного университета. Воронеж, 2018. С. 1-2.
- 8. Conde A., Arenas M.A., Damborenea J.J. Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel // Corrosion Science. 2011. V. 53, № 4. P. 1489-1497.
- 9. Blejan D., Muresan L.M. Corrosion behavior of Zn-Ni-Al $_2\mathrm{O}_3$ nanocomposite coatings obtained by

References

- 1. Maizelis A., Bairachny B. Voltammetric Analysis of Phase Composition of Zn-Ni Alloy Thin Films Electrodeposited from Weak Alkaline Polyligand Electrolyte. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 2017, vol. 9, no. 5, pp. 1-7.
- 2. Oliveira E.M., Carlos I.A. Study of the effect of mannitol on ZnNi alloy electrodeposition from acid baths and on the morphology, composition, and structure of the deposit. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, vol. 39, pp. 1849-1856.
- 3. Feng Z., An M., Ren L., Zhang J., Yang P, Chen Z. Corrosion mechanism of nanocrystalline Zn–Ni alloys obtained from a new DMH-based bath as a replacement for Zn and Cd coatings. RSC *Advances*, 2016, vol. 6, pp. 64626.
- 4. Fedi B., Gigandet M.P., Hihn J.Y., Mierzejewski S. Structure determination of electrodeposited zinc-nickel alloys: thermal stability and quantification using XRD and potentiodynamic dissolution. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 215, pp. 652-666.
- 5. Anwar S., Khan F., Zhang Y., Caines S. Optimization of Zinc-Nickel Film Electrodeposition for Better Corrosion Resistant Characteristics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2019, vol.97, pp. 2426.
- 6. Maizelis A. [Voltammetric Analysis of Phase Composition of Zn-Ni Alloy Thin Films Electrodeposited under Different Electrolyze Modes]. 7th International Conference on Nanomaterials: Applications and Properties. Kharkiv, 2017. pp. 1.
- 7. Kozaderov O.A., Burliaev D.V. [Electrodeposition of zinc-nickel alloy coatings from glycine-containing ammonia-chloride electrolyte]. Materials of the 8th All-Russian conference with international participation devoted to the 100th anniversary of Voronezh State University. Voronezh, 2018. pp. 1-2.
- 8. Conde A., Arenas M.A., Damborenea J.J. Electrodeposition of Zn-Ni coatings as Cd replacement for corrosion protection of high strength steel. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no. 4, pp. 1489-1497.
- 9. Blejan D., Muresan L.M. Corrosion behavior of Zn-Ni-Al₂O₂ nanocomposite coatings obtained

V. 272. P. 50-57.

- electrodeposition from alkaline electrolytes // Materials and Corrosion. 2013. V. 64. P. 433.
- 10. El-Sayed A.-R., Mohran H.S., Abd El-Lateef H.M. Corrosion Study of Zinc, Nickel, and Zinc-Nickel Alloys in Alkaline Solutions by Tafel Plot and Impedance Techniques // Metallurgical and Materials Transactions A. 2012. V. 43A. P. 619-632. 11. Conrad H.A., Golden T.D., McGuire M.R., Zhou T., Coskun M.I. Improved corrosion resistant properties of electrochemically deposited zinc-nickel alloys utilizing a borate electrolytic alkaline solution // Surface & Coatings Technology. 2015.
- 12. Nayana O., Venkatesha T.V. Effect of ethyl vanillin on ZnNi alloy electrodeposition and its properties // Bulletin of Materials Science. 2014. V. 37, № 5. P. 1137-1146.
- 13. Feng Z., Li Q., Zhang J., Tang P., Song H., An M. Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath // Surface & Coatings Technology. 2015. V. 270. P. 47-56.
- 14. Shekhanov R.F., Gridchin, S.N., Balmasov A.V. Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloys from Ammonium Oxalate Electrolytes // Russian Journal of Electrochemistry. 2018. V. 54, № 4. P. 355-362.
- 15. Garcia J.R., Lago D.C.B., Senna L.F. Electrodeposition of Cobalt Rich Zn-Co alloy Coatings from Citrate Bath // Materials Research. 2014. V. 17, N_2 4. P. 947.
- 16. Faid H., Mentar L., Khelladi M.R., Azizi A. Deposition potential effect on surface properties of Zn–Ni coatings // Surface Engineering. 2017. V. 33, № 7. P. 529.
- 17. Fashu S., Gu C.D., Wang X.L., Tu J.P. Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent // Surface & Coatings Technology. 2014. V. 242. P. 34-41.
- 18. Черная Е.В., Бобрикова И.Г. Закономерности электроосаждения сплава цинк−никель в аммиакатных электролитах // Технические науки. 2011. № 5. С. 112.
- 19. Nakano H., Arakawa S., Oue S., Kobayashi S. Electrodeposition Behavior of Zn-Ni Alloys from an Alkaline Zincate Solution Containing Ethylenediamine // ISIJ International. 2013. V. 53, No. 10. P. 1864-1870.
- 20. Byk T.V., Gaevskaya T.V., Tsybulskaya L.S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings // Surface & Coatings Technology. 2008. V. 202, № 24. P. 5817–5823.
- 21. Conrad H.A., Corbett J.R., Golden T.D. Electrochemical Deposition of γ -Phase Zinc-

- by electrodeposition from alkaline electrolytes. *Materials and Corrosion*, 2013, vol. 64, pp. 433.
- 10. El-Sayed A.-R., Mohran H.S., Abd El-Lateef H.M. Corrosion Study of Zinc, Nickel, and Zinc-Nickel Alloys in Alkaline Solutions by Tafel Plot and Impedance Techniques. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2012, vol. 43A, pp. 619-632.
- 11. Conrad H.A., Golden T.D., McGuire M.R., Zhou T., Coskun M.I. Improved corrosion resistant properties of electrochemically deposited zincnickel alloys utilizing a borate electrolytic alkaline solution. *Surface & Coatings Technology*, 2015, vol. 272, pp. 50–57.
- 12. Nayana O., Venkatesha T.V. Effect of ethyl vanillin on ZnNi alloy electrodeposition and its properties. *Bulletin of Materials Science*, 2014, vol. 37, no. 5, pp. 1137-1146.
- 13. Feng Z., Li Q., Zhang J., Tang P., Song H., An M. Electrodeposition of nanocrystalline Zn–Ni coatings with single gamma phase from an alkaline bath. *Surface & Coatings Technology*, 2015, vol. 270, pp. 47-56.
- 14. Shekhanov R.F., Gridchin, S.N., Balmasov A.V. Electrodeposition of Zinc-Nickel Alloys from Ammonium Oxalate Electrolytes. *Russian Journal of Electrochemistry*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 355-362.
- 15. Garcia J.R., Lago D.C.B., Senna L.F. Electrodeposition of Cobalt Rich Zn-Co alloy Coatings from Citrate Bath. *Materials Research*, 2014, vol. 17, N. 4, pp. 947.
- 16. Faid H., Mentar L., Khelladi M.R., Azizi A. Deposition potential effect on surface properties of Zn–Ni coatings. *Surface Engineering*, 2017, vol. 33, no. 7, pp. 529.
- 17. Fashu S., Gu C.D., Wang X.L., Tu J.P. Influence of electrodeposition conditions on the microstructure and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings from a deep eutectic solvent. *Surface & Coatings Technology*, 2014, vol. 242, pp. 34-41.
- 18. Chernaya E.V., Bobrikova I.G. Patterns of zinc-nickel alloy electrodeposition in ammonia electrolytes. Technical science, 2011. № 5, pp. 112. 19. Nakano H., Arakawa S., Oue S., Kobayashi S. Electrodeposition Behavior of Zn–Ni Alloys from an Alkaline Zincate Solution Containing Ethylenediamine. *ISIJ International*, 2013, vol. 53, no. 10, pp. 1864-1870.
- 20. Byk T.V., Gaevskaya T.V., Tsybulskaya L.S. Effect of electrodeposition conditions on the composition, microstructure, and corrosion resistance of Zn–Ni alloy coatings. *Surface & Coatings Technology*, 2008, vol. 202, no. 24, pp. 5817-5823.
- 21. Conrad H.A., Corbett J.R., Golden T.D. Electrochemical Deposition of γ -Phase Zinc-

Nickel Alloys from Alkaline Solution // Journal of The Electrochemical Society. 2012. V. 159, \mathbb{N}_{2} 1. P. 29-32.

- 22. Mosavat S.H., Bahroloroom M.E., Shariat M.H. Electrodeposition of nanocrystalline Zn-Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive // Applied Surface Science. 2011. V. 257, \mathbb{N}_2 20. P. 8311-8316.
- 23. Muresan L.M. Zn-Ni alloy coatings from alkaline bath containing triethanolamine. Influence of additives // Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia. 2010. V. 1. P. 37-44.
- 24. Soares M.E., Souza C.A.C., Kuri S.E. Corrosion resistance of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive // Surface & Coatings Technology. 2006. V. 201, N 6. P. 2953-2959.
- 25. Oliveira E.M., Carlos I.A. Chemical, physical and morphological characterization of ZnNi films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol // Surface & Coatings Technology. 2011. V. 206, № 2. P. 250-256. 26. Thangaraj V., Hegde A.C. Electrodeposition and compositional behavior // Indian Journal of Chemical Technology. 2007. V. 14. P. 246-252.
- 27. Elkhatabi F., Benballa M., Sarret M., Müller C. Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn–Ni alloys // Electrochimica Acta. 1999. V. 44, $N_{\rm P}$ 10. P. 1645–1653.
- 28. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. М.: Химия, 2001. 624 с.

Сведения об авторах

Бурляев Дмитрий Викторович – аспирант, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473)2208538, e-mail: dimn0@yandex.ru

Тинаева Ксения Евгеньевна – студент, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473)2208538, e-mail: tinaeva.98@mail.ru

Тинаева Алина Евгеньевна – студент, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473)2208538, e-mail: lina.tinaeva.98@mail.ru

Козадеров Олег Александрович – д.х.н., Воронежский государственный университет; тел.: +7(473)2208546, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Для цитирования

Д. В. Бурляев, К. Е. Тинаева, А. Е. Тинаева, О. А. Козадеров. Электроосаждение цинк-никелевых покрытий из разбавленного глицинатно-аммиакатного электролита // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, \mathbb{N}° 3. С. 4-12.

DOI: 10.47188/0869-5326 2020 28 3 4

- Nickel Alloys from Alkaline Solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 2012, vol. 159, no. 1, pp. 29-32.
- 22. Mosavat S.H., Bahroloroom M.E., Shariat M.H. Electrodeposition of nanocrystalline Zn—Ni alloy from alkaline glycinate bath containing saccharin as additive. *Applied Surface Science*, 2011, vol. 257, no. 20, pp. 8311-8316.
- 23. Muresan L.M. Zn-Ni alloy coatings from alkaline bath containing triethanolamine. Influence of additives. *Studia Universitatis Babes-Bolyai Chemia*, 2010, vol. 1, pp. 37-44.
- 24. Soares M.E., Souza C.A.C., Kuri S.E. Corrosion resistance of a Zn-Ni electrodeposited alloy obtained with a controlled electrolyte flow and gelatin additive. *Surface & Coatings Technology*, 2006, vol. 201, no. 6, pp. 2953-2959.
- 25. Oliveira E.M., Carlos I.A. Chemical, physical and morphological characterization of ZnNi films electrodeposited on 1010 steel substrate from acid baths containing polyalcohol. *Surface & Coatings Technology*, 2011, vol. 206, no. 2, pp. 250-256.
- 26. Thangaraj V., Hegde A.C. Electrodeposition and compositional behavior. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2007, vol. 14, pp. 246–252.
- 27. Elkhatabi F., Benballa M., Sarret M., Müller C. Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn–Ni alloys. *Electrochimica Acta*, 1999, vol. 44, no. 10, pp. 1645–1653.
- 28. Damaskin B.B., Petrij O.A., Cirlina G.A. *Elektrokhimiya* [Electrochemistry]. Moscow, Chemistry, 2001. 624 p.

Information about authors

Burliaev Dmitrii V. - graduate student, Voronezh State University; tel.: +7 (473) 2208538, e-mail: dimn0@ yandex.ru

Tinaeva Ksenia E. - student, Voronezh State University; tel.: +7 (473) 2208538, e-mail: tinaeva.98@

Tinaeva Alina E. - student, Voronezh State University; tel.: +7 (473) 2208538, e-mail: lina.tinaeva.98@mail.ru

Kozaderov Oleg A. – Dr. Sci. (Chem.), associate professor, Voronezh State University; e-mail: ok@chem. vsu.ru

For citation

D. V. Burliaev, A. E. Tinaeva, K. E. Tinaeva, O. A. Kozaderov. Electrodeposition of zink-nickel coatings from diluted glycine-ammiacate electrolyte. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2020, vol. 28, no. 3, pp. 4-12. DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_3_4

DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_3_13

УДК 621.357.7

Химико-гальваническая металлизация угле- и стеклопластика

© 2020 Р.К. Салахова, А.Б. Тихообразов, Т.Б. Смирнова, С.Г. Кирилин

Ульяновский научно-технологический центр Всероссийского института авиационных материалов (УНТЦ ВИАМ), Российская Федерация, 432010, г. Ульяновск, ул. Врача Михайлова, 34, тел.: 8 (8422) 52-04-98, e-mail: lab2viam@mail.ru

Предложен процесс никелирования стекло- и углепластиков путем химико-гальванической металлизации как новый способ защиты конструкций из полимерных композиционных материалов (ПКМ) от поражения молниевым разрядом и накопления статического электричества. С этой целью на образцы из угле- и стеклопластика осаждали прочно сцепленное с основой электропроводное никелевое покрытие удельное сопротивление которого определяли на лабораторной установке ПУС-01 согласно ГОСТ 24392 (рис. 1). Представлена технологическая схема металлизации ПКМ, состоящая из трёх основных этапов: подготовка образцов под осаждение элетропроводного слоя; химическое осаждение электропроводного слоя (химическое меднение); электрохимическое никелирование. Проведена оценка внешнего вида никелевого покрытия (рис. 2), а также металлографическим методом определена толщина осаждаемого покрытия (рис. 3) и рассчитана скорость его осаждения. Прочность сцепления никелевого покрытия к угле- и стеклопластику методом отрыва (механический адгезиметр Elcometer 106) составила 2-2,5 МПа (рис. 4). Из таблицы 1 видно, что удельное электрическое сопротивление никелевого покрытия на стекло -и углепластике составило не более $11.5 \cdot 10$ -8 Ом \cdot м. Электрохимические исследования образцов из углепластика (с покрытием и без) и алюминиевого сплава Д18АТ с покрытием ан.окс.нхр. проводили с помощью потенциостата/гальваностата Gamry series G750. Установлено, что стационарные потенциалы никелированного углепластика приближаются к стационарным потенциалам алюминиевого сплава, что приводит к уменьшению разности потенциалов пары «КМУ-11-M2.200-Ni покрытие / Д18АТ-ан.окс.нхр» и, следовательно, снижает токи коррозии контактирующей пары материалов (рис. 5). По пересечению катодных и анодных поляризационных кривых определен ток коррозии пары «никелированный углепластик / Д18АТ-ан.окс.нхр» (рис. 6) и рассчитана плотность тока коррозии (0,012 мА/см2), что значительно ниже величины, допустимой для контактных пар конструкционных сплавов с графитоэпоксидными композиционными материалами (5 мА/см²).

Ключевые слова: углепластик, стеклопластик, химическое меднение, никелирование, адгезия, микротвёрдость, удельное электрическое сопротивление.

Chemical and electrochemical metallization of carbon and glass- polymer composites

© 2020 R.K. Salakhova, A.B. Tikhoobrazov, T.B. Smirnova, S.G. Kirilin

Ulyanovsk science-technology center of All-Russian institute of aviation materials (USTC VIAM). Tel. 8 (8422) 52-04-98; e-mail: lab2viam@mail.ru

The process of nickel plating of glass and carbon compositesplastics by chemical - electrochemical metallization is proposed as a new way to protect structures made of polymer composite materials (PCM) from lightning discharge and static electricity accumulation. For this purpose, a strongly bonded electroconducting Nickel coating was deposited on samples made of carbon and fiberglass, the resistivity of which was determined on the laboratory unit pus - 01 in accordance with GOST 24392 (fig. 1). The technological scheme of PCM metallization is presented, which consists of three main stages: preparation of samples for deposition of the electroconducting layer; chemical deposition of the electroconducting layer (chemical plating copper); electrochemical nickel plating. The appearance of the nickel coating was evaluated (fig. 2), and the thickness of the deposited coating was determined using a metallographic method (fig. 3) and its deposition rate was calculated. Fig. 4 shows the results of a study of the adhesion strength of the nickel coating to a non-metallic substrate using a portable mechanical adhesive Elcometer 106, the adhesion strength of the nickel coating to carbon and fiberglass by the separation method was equal to 2-2. 5 MPa. Table 1 shows that the specific electrical resistance of the Nickel coating on glass and carbon fiber was no more than 11.5 · 10 - 8 Ohms · m. Electrochemical studies of samples made of carbon fiber (coated and uncoated) and aluminum alloy D18AT coated an. ox. NHR. were performed using a potentiostat / galvanostat Gamry series G750. It was found that Nickel-plating of carbon fiber brings together the stationary potentials of carbon fiber and aluminum alloy, which leads to a decrease in the potential difference of the couple "CMU-11-M2.200+Ni coating - D18AT+an.ox.NHR" and, consequently, reduces the corrosion currents of the contacting pair of materials (fig. 5). The method of intersection of cathode and anode polarization curves determined the corrosion current of the pair "Nickel-plated carbon fiber-D18AT+an. ox. NHR" (fig. 6) and calculated the density of the corrosion current (0.012 mA/cm2), which is significantly lower than the value allowed for contact couple of structural alloys with graphite-oxide composite materials.

Keywords: carbon fiber reinforced plastic, fiberglass, chemical copper plating, nickel plating, adhesion, microhardness, electrical resistivity.

Введение

В настоящее время в мире идет переход к шестому технологическому укладу [1]. Одно из направлений дальнейшего развития гальванотехники как отрасли промышленности, будет создание материало- и энергосберегающих технологий нанесения покрытий и решение проблем экологической опасности гальванического производства [2, 3]. Авиационно-космическая и другие высокотехнологические отрасли промышленности требуют постоянного совершенствования существующих традиционных технологий нанесения гальванических покрытий [4, 5] с целью адаптации для обработки новых конструкционных материалов.

К категории наиболее востребованных конструкционных материалов без сомнения можно отнести полимерные композиционные материалы (ПКМ), стремительно растущий интерес к которым обусловлен сочетанием таких важнейших характеристик, как высокая механическая прочность, коррозионная стойкость и малая плотность [6]. Снижение массы изделия — основной аргумент, объясняющий неуклонный рост применения ПКМ при создании новых образцов авиационной техники. Материалы нового поколения диктуют потребность в создании передовых технологий их обработки для придания им дополнительных

специальных свойств [7]. Данная работа посвящена исследованию процесса химико-гальванической металлизации полимерных композиционных материалов, в частности рассматривается технология электрохимического никелирования стекло- и углепластиков. Никелирование предлагается как новый способ одновременной защиты конструкций из ПКМ от накопления статического электричества, поражения молниевым разрядом, а также от эрозионного износа.

Из традиционных способов защиты летательных аппаратов (ЛА) от поражения молнией и накопления статического электричества согласно ОСТ 101025-82 и АП25 следует отметить следующие: использование молниезащитных сеток из токопроводящих материалов; применение перемычек металлизации; приклеивание металлических экранов (фольги) [8, 9]. Недостатки данных способов защиты: высокая поверхностная плотность металлических сеток и низкая адгезия в местах клеевого соединения сетки.

Среди новых разработок конструктивных методов молниезащиты нельзя не выделить создание композиционного углеродного молниезащитного покрытия с углеродными наномодификаторами (фуллерены и их производные) [10, 11]. При этом диэлектрический и проводящий слои молниезащитного покрытия могут изготовляться

в едином технологическом цикле с углепластиковой конструкцией методом прямого прессования.

Целью данной работы является получение электрохимическим путем прочно сцепленного с основой электропроводного износостойкого никелевого покрытия для обеспечения молниезащиты, эрозионной стойкости и придания антистатических свойств конструкциям из ПКМ.

Очевидным отличием углепластиковых элементов от металлических, которое обуславливает их большую уязвимость к прямому воздействию удара молнии, является существенно более низкая проводимость (по сравнению с алюминием в 500 раз). Поэтому именно на увеличение проводимости и направлены в основном разрабатываемые на современном этапе конструктивные способы защиты [8].

При выборе вида наносимого на угле- и стеклопластик износостойкого покрытия авторы анализировали свойства электролитов по агрессивности воздействия на ПКМ и экологической опасности. Из этих соображений исключили возможность хромирования (токсичность растворов) и химического никелирования (влагопоглощение при высоких температурах) и выбрали электрохимическое никелирование, как наиболее оптимальный технологичный процесс.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследований были использованы углепластик КМУ-11-М2.200 и стеклопластик СТ-69Н на основе связующего ЭДТ-69Н. Для проведения исследований из данных материалов были изготовлены образцы размером 50x50x2 мм. Никелирование образцов проводили из электролита Уоттса (ГОСТ 9.305-84, состав 1), содержащего дополнительно сахарин в количестве 0,3-2 г/л. Процесс получения электропроводного подслоя химической меди был разработан на основе технологических карт ГОСТ 9.313-89.

Перед химическим осаждением электропроводного медного подслоя были проведены подготовительные операции в следующей последовательности:

- пескоструйная обработка корундовым песком F100:
 - обезжиривание в этиловом спирте;
- обработка в травильных растворах (65%-ный раствор HNO3 для углепластика, смесь концентрированных серной и плавиковой кислот для стеклопластика); (привести состав раствора)
- сенсибилизация в растворе соли олова (II) с последующим гидролизом солей олова; (привести состав раствора)
 - палладиевая активация;
 - сушка в течение 24 часов.

Перед выполнением операции сенсибилизации был проведен контроль гидрофильности поверхности диэлектрика [12]. Эффективная предварительная подготовка поверхности образцов стекло- и углепластика (обезжиривание, травление) обеспечила полную смачиваемость образцов водой.

При выполнении сенсибилизации для полноты гидролиза хлористого олова последующую промывку образцов проводили в теплой непроточной воде (~ 40 °C) с добавлением аммиака (рН = 9) и лаурилсульфата натрия в количестве 0,01 г/л. Это значительно увеличивает количество оставшихся на поверхности продуктов гидролиза, поскольку в этих условиях процесс протекает значительно быстрее [13].

Толщину покрытия определяли металлографическим методом с использованием инвертируемого микроскопа OLYMPUS GX-41.

Микротвёрдость никелевых покрытий толщиной не менее 25 мкм измеряли с помощью микротвердомера ПМТ-3М при нагрузке 50 г по ГОСТ 9450. Перед замером микротвердости была выполнена ручная полировка никелевого покрытия войлочным кругом.

Оценку адгезии осажденного металлического (хим. медь - никель) покрытия к угле- и стеклопластику проводили с помощью адгезиметра Elcometer 106 методом отрыва. Для обеспечения прочности склеивания тестовой поверхности покрытия и упоров (грибков) было проведено химическое травление никелевого покрытия в концентрированной азотной кислоте (плотность 1,41 г/ см³) в течение 5 с, использовали эпоксидный клей ВК-27, время сушки - 24 часа. После завершения испытания регистрировалось значение усилия отрыва по положению перемещающегося индикатора на шкале. Индикатор на шкале показывает числовое значение адгезии, выраженное в единицах силы на единицу площади, требуемой для отрыва упора.

Прочность сцепления покрытия к угле- и стеклопластику также оценивалась методом нанесения сетки царапин по Γ OCT 9.302.

За скорость осаждения покрытия (V) принимали отношение толщины никелевого покрытия (Δ) к продолжительности никелирования (τ) :

$$V = \Delta / \tau \tag{1}$$

Удельное сопротивление никелевого покрытия определяли четырехзондовым методом согласно ГОСТ 24392 с помощью лабораторной установки ПУС-01, подключенной к мультиметру Keithley 2000. Принципиальная схема измерения удельного сопротивления тонких металлических пленок четырехзондовым методом представлена на рис. 1.

Метод обеспечивает учет и компенсацию дополнительной разности потенциалов, которая возникает при контакте измерительного зонда с образцом. Обязательными условиями применимости этого метода являются: наличие плоской поверхности, линейные размеры которой превосходят линейные размеры системы зондов; толщина покрытия должна быть меньше (t << s) расстояния между зондами (электродами); край пластины должен находиться на достаточно большом расстоянии от зондов.

Электрохимические исследования образцов из углепластика (с покрытием и без) и алюминиевого сплава Д18АТ с покрытием ан.окс.нхр. проводили с помощью потенциостата/гальваностата Gamry series G750 на трёх параллельных образцах для каждого вида материала. Бестоковые потенциалы определяли в 3% растворе NaCl, потенциалы измеряли в течение 25200 с (7 ч) относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Анодные и катодные поляризационные кривые снимали в потенциодинамическом режиме, скорость поляризации 1 мВ/с, в качестве вспомогательного использовали графитовый электрод. Ток коррозии оределяли с помощью коррозионных диаграмм по пересечению анодных и катодных поляризационных кривых.

Анодирование алюминиевого сплава Д18АТ проводили в сернокислом электролите согласно ПИ 1.2.616-2003 (покрытие ан.окс. нхр.)

Результаты и их обсуждение

Исследуемый процесс химико-гальванический металлизации угле-и стеклопластика включает три основных этапа: подготовка образцов под осаждение элетропроводного слоя; химическое осаждение электропроводного слоя (химическое меднение); электрохимическое никелирование.

Для активации поверхности угле- и стеклопластика был выбран классический способ химической активации с использованием солей благородных металлов. Из соображений экономии

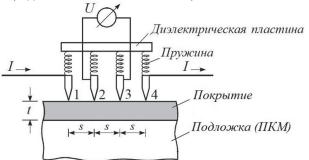


Рис. 1. Четырехзондовый метод измерения электрического сопротивления

Fig. 1. Four-probe method for measuring electrical resistance

материальных затрат, сначала были опробованы растворы активации на основе соединений серебра, как менее дорогостоящими, по сравнению с соединениями палладия. Они оказались малопригодными для активации ПКМ перед химическим меднением. На поверхности образцов из угле- и стеклопластика осаждался бурый и рыхлый, состоящий из дендритов слой меди, что вызвано неудовлетворительным качеством активирования из-за наличия на поверхности осадка крупных частиц серебра (0,005-0,01 мкм) [14]. Кроме того, растворы активации, содержащие азотнокислое серебро оказались очень чувствительными к загрязнению хлорид-ионами из раствора сенсибилизации.

Стабильными в работе показали себя кислые растворы активации с солями палладия следующего состава, г/л: $PdCl_2 - 0.01-5$; HCl - 10-30. Продолжительность активации – не более 2 мин, температура раствора — комнатная, рН — 1-2. Активированную поверхность рекомендуется высушивать, что повышает прочность сцепления химически осаждаемого металла с подложкой [15]. Цель процесса активации — получение каталитически активного металла в результате взаимодействия активатора с восстановителем, адсорбированным поверхностью в растворе сенсибилизации:

$$Sn^{2+} + Pd^{2+} \rightarrow Pd + Sn^{4+}$$
 (2)

Получаемый при этом металл равномерно распределяется по всей поверхности в виде частиц металлического палладия и малорастворимых соединений палладия и олова. Полное превращение таких соединений в металл происходит уже в растворе химического меднения [16].

Химическое меднение для получения первичного металлического слоя для диэлектрических материалов является определяющей и специфичной операцией всего технологического процесса металлизации.

Для получения медного подслоя воспользовались наиболее распространенными тартратными растворами [17] тонкослойного химического меднения со стабилизатором в виде калия железосинеродистого. Введение небольшого количества стабилизатора (0,0005 г/л) связывает в комплекс одновалентную медь и предотвращает самопроизвольное выпадение металлической меди и её закиси в объём раствора и на внутренние поверхности ванн, которое влечёт за собой потерю работоспособности раствора химического меднения [18, 19]. Загрузка образцов не должна превышать 2,5 дм²/л, продолжительность меднения 30 мин., рН — 12,2-12,7, скорость осаждения медного покрытия — 1-2 мкм/час. Цвет медного покрытия —

от светло-розового до темно-красного, покрытие сплошное, без видимых дефектов.

В зависимости от назначения процесса металлизации ПКМ (молниезащита и отвод статического электричества, либо эрозионная стойкость) толщина металлических покрытий может варьироваться, исходя из этого на образцы из угле- и стеклопластика были нанесены никелевые покрытия толщиной 8-10 мкм и 15-20 мкм, толщина медного подслоя составила 0,5-1 мкм. Режимы никелирования в сернокислом электролите Уоттса: плотность тока 4 А/дм², температура электролита — 30-50 °C, рН 3,5-5,5. Внешний вид никелевого покрытия на образцах из угле- и стеклопластика представлен на рисунке 2.

Металлографическим способом определена толщина осаждаемого на угле- и стеклопластик никелевого покрытия (рисунок 3) и рассчитана скорость его осаждения.

Установлено, что скорость осаждения никелевого покрытия не зависит от природы ПКМ и составляет 0.55 - 0.6 мкм/мин.

Микротвердость никелевого покрытия, измеренная на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке $50\,\mathrm{r}$, составила 5.2 - $5.4\,\mathrm{\Gamma\Pi}\mathrm{a}$.

Одной из основных физико-механических характеристик любого покрытия является прочность сцепления его с основой. Известно, что величина прочности сцепления (адгезия) металлических покрытий с пластмассой значительно уступает величине прочности сцепления гальванических покрытий с металлической подложкой и колеблется в очень широких пределах от 1,5 до 300 МПа [14, 18]. Следует отметить, что в изученной авторами литературе данных о величине прочности сцепления металлических покрытий к полимерным композиционным материалам, в частности, к угле- и стеклопластику, не обнаружено.

Как и в случае с металлами, прочность сцепления покрытия к неметаллическим материалам зависит от способа подготовки поверхности [20], природы материала основы, толщины покрытия и используемого метода оценки адгезии. К наиболее распространенным количественным методам контроля адгезии металлических покрытий к пластмассам относятся методы отрыва и отслаивания по ГОСТ 9.313, а к качественным — метод нанесения сетки царапин по ГОСТ 9.302.

Для ориентировочного сравнения прочности сцепления, определенной методом отрыва (FH, МПа) и отслаивания (F_{τ} , кH/м) используют соотношение [16,18]:

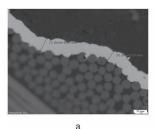
$$F_{_{\rm H}} \approx 20 \ F_{_{\rm T}}$$
 (3)

Величина адгезии покрытия к углепластику составила 2,0 МПа, к стеклопластику – 2,5 МПа. На рис. 4 представлены результаты испытания





Рис. 2. Внешний вид никелевого покрытия: а — на углепластике; б — на стеклопластике **Fig. 2.** The appearance of the nickel coating: a - on carbon fiber; b - on fiberglass



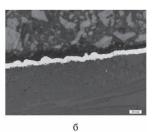


Рис. 3. Металлографическое исследование никелевого покрытия: а – на углепластике; б – на стеклопластике Fig. 3. Metallographic study of nickel coating: a - on carbon fiber; b - on fiberglass

покрытия на прочность сцепления методом отрыва. Из рисунка видно, что покрытие «медь-никель» полностью приклеилось к упору, т.е. испытание на отрыв можно считать на 100% эффективным.

Также была выполнена проверка адгезии никелевого покрытия к ПКМ методом нанесения сетки царапин согласно ГОСТ 9.302, визуальнооптическим методом между линиями и в сетке квадратов отслоений покрытия на угле- и стеклопластике не обнаружено, т.е прочность сцепления никелевого покрытия к угле- и стеклопластику соответствует требованию ГОСТ 9.301.

В таблице 1 представлены значения удельного электрического сопротивления никелевого покрытия на стекло- и углепластике. Широкий диапазон удельного электрического сопротивления для углепластика объясняется особенностями изготовления ПКМ из углеволокна и зависит от места положения измерительных точек на образце.

Из данных таблицы 1 видно, что никелирование углепластика повышает его электропроводность на несколько порядков, а никелирование стеклопластика переводит этот материал из разряда диэлектриков в проводники. Удельное электрическое сопротивление (электропроводность) рассматривается нами как критерий, который в конечном итоге обеспечивает молниезащитные и антистатические свойства изделий из ПКМ.

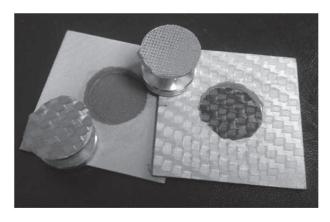


Рис. 4. Образцы угле- и стеклопластика после испытания на адгезиметре методом отрыва
Fig. 4. Samples of carbon and fiberglass after testing on an adhesimeter by peeling

Известно, что углепластик является активным катодом по отношению к металлам и наиболее уязвимы в контакте с углепластиком алюминиевые сплавы. На рис. 5 представлены результаты измерений стационарных потенциалов углепластика КМУ-11-М2.200 и алюминиевого сплава Д18АТ + ан.окс.нхр. Как видно из рис.5 стационарные потенциалы никелированого углепластика приближаются к значениям для алюминиевого сплава, что приводит к уменьшению разности потенциалов пары «КМУ-11-М2.200 — Ni покрытие / Д18АТ — ан.окс.нхр» и, следовательно, снижает

токи коррозии контактирующей пары материалов [21].

По плотности тока контактных пар сочетания конструкционных сплавов с графитоэпоксидными композиционными материалами подразделяются на приемлемые, критические и неприемлемые. Для приемлемых (допустимых) гальванических пар значение плотности тока коррозии не должно превышать 5 мА/см² [22].

Методом пересечения катодных и анодных поляризационных кривых определен ток коррозии пары «никелированный углепластик – Д18АТ+ан. окс.нхр» (рис. 6) и рассчитана плотность тока коррозии, которая составила 0,012 мА/см², что значительно ниже величины, указанной в работе [22]. Таким образом, осаждение никелевого покрытия обеспечивает существенное снижение коррозионной активности углепластика при контакте его с алюминиевым сплавом.

Следует отметить, что при выборе методов комплексной защиты от коррозии металлических материалов в контакте с углепластиком для изделий летательных аппаратов необходимо руководствоваться требованиями ГОСТ 9.005 и ОСТ 1 90368. Для дополнительной защиты от коррозии в зависимости от условий эксплуатации обязательно применяются различные системы лакокрасочных покрытий. Поверхности металлических и неметаллических материалов, выходящие на вне-

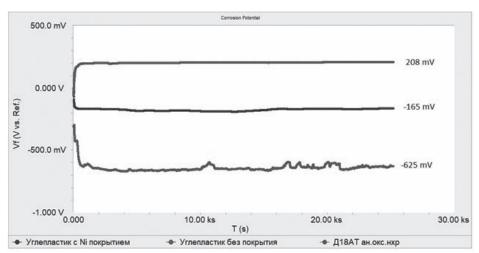


Рис. 5. Стационарные потенциалы **Fig. 5.** Stationary potentials

Таблица 1. Удельное электрическое сопротивление никелевого покрытия

	№	Можеотие	Удельное электрическое сопротивление, Ом∙м				
№ Материал		материал	без покрытия	с никелевым покрытием			
	1	Углепластик КМУ-11-М2.200	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{2}$	G 11 F 10-8			
	2	Стеклопластик СТ-69Н	$1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{13}$	не более 11,5·10 ⁻⁸			

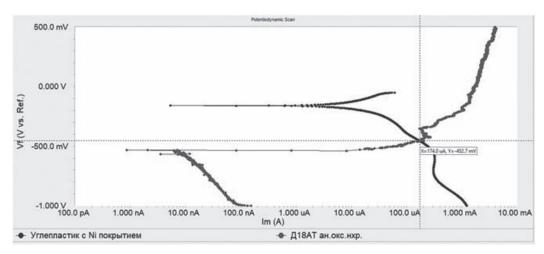


Рис. 6. Поляризационные кривые никелированного углепластика и сплава Д18АТ с ан.окс.нхр. **Fig. 6.** Polarization curves of nickel-plated carbon fiber and alloy D18AT with an.ox.

шний контур изделия, должны быть окрашены до сборки конструкций.

В дальнейшем планируется провести оценку относительной эрозионной стойкости никелированного угле- и стеклопластика на лабораторной установке, собранной на основе пескоструйного оборудования.

Заключение

- 1. Отработана технологическая схема химико-гальванической металлизации угле- и стеклопластика, включающая нанесение электропроводного слоя химической меди через палладиевую активацию и последующее электрохимическое осаждение износостойкого никелевого покрытия.
- 2. Прочность сцепления никелевого покрытия толщиной 8-10 мкм и 15-20 мкм к угле- и стекло-

пластику составила 2 МПа и 2,5 МПа соответственно, микротвердость покрытия 5,2 - 5,4 ГПа, скорость осаждения — 0,55-0,6 мкм/мин.

- 3. Полученные на угле- и стеклопластике электропроводные никелевые покрытия с удельным электрическим сопротивлением не более 11,5·10⁻⁸ Ом·м могут найти применение для молниезащиты и придания антистатических свойств конструкциям из ПКМ.
- 4. Проведенными электрохимическими исследованиями (определение стационарных потенциалов, построение поляризационных кривых, оценка токов коррозии) углепластика и алюминиевого сплава установлено, что осаждение никелевого покрытия обеспечивает существенное снижение коррозионной активности углепластика при контакте его с анодированным алюминиевым сплавом.

Литература

- 1. Каблов Е.Н. Материалы основа любого дела // Деловая слава России. 2013. № 2. С. 4-9.
- 2. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б., Смирнова Т.Б. О возможности толстослойного меднения титановых сплавов // Труды ВИАМ. 2019. № 12(84). Ст. 80. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 24.05.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-80-87.
- 3. Виноградов С.С. Создание экологически безопасного гальванопроизводства на основе рационализации водоотведения и реагентного метода очистки стоков // Гальванотехника и обработка поверхности. 2009. Т.17, № 3. С. 24-29.
- 4. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б. Термостой-кость электролитических хромовых покрытий //

References

- 1. Kablov E.N. Materials are the basis of any business. *Delovaya slava Rossii*, 2013, no. 2, pp. 4-9. 2. Salahova R.K., Tihoobrazov A.B., Smirnova T.B. On the possibility of thick-layer copper plating of titanium alloys. *Trudy VIAM*, 2019, no. 12(84). St. 80. DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-12-80-87.
- 3. Vinogradov S.S. Creation of ecologically safe galvanic production based on rationalization of water disposal and reagent method of wastewater treatment. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnost*i, 2009, vol. 17, no. 3, pp. 24-29.
- 4. Salahova R.K., Tihoobrazov A.B. Heat resistance of electrolytic chrome coatings. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2019, no. 2, pp. 60-67. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-60-67.

- Авиационные материалы и технологии. 2019. № 2. С. 60-67. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-60-67. 5. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б. Физико-химические свойства оксалатно-сульфатного электролита хромирования, содержащего наноразмерные частицы оксидов металлов // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 4. С. 31-39. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-31-39.
- 6. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра // Металлы Евразии. 2015. № 1. С. 36-39.
- 7. Каблов Е.Н. Инновационные разработки Φ ГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
- 8. Острик А.В., Филипенко А.А. Молниезащита углепластиковых элементов конструкции самолета при тепловом и механическом действиях прямого удара молнии // Конструкции из композиционных материалов. 2010. № 1. С. 34-44.
- 9. Вишняков Л.Р. Влияние строения и состава проволочных вязано-паяных сеток на эффективность защиты композитов с полимерной матрицей от прямых ударов молнии // Композиты и наноструктуры. 2019. Т.11, № 2. С. 77-84. 10. Гуняев Г.М., Раскутин А.Е., Начинкина Г.В., Гуняева А.Г. и др. Молниезащитные покрытия для конструкционных углепластиков, содержащих наночастицы // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2012. № 3. С. 24-35.
- 11. Гуняева А.Г., Черфас Л.В., Комарова О.А., Куприенко В.М. Проведение испытаний на молниестойкость экспериментальных и конструктивно-подобных образцов, выполненных из углепластика, с молниезащитным покрытием // Труды ВИАМ. 2019. № 7 (55). Ст. 90. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-10-10.
- 12. Капица М. Подготовка поверхностей в производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 4. С. 18-21.
- 13. Капица М. Активация поверхности диэлектрика // Технологии в электронной промышленности. 2005. № 5. С. 22-25.
- 14. Мелащенко Н.Ф. Гальванические покрытия диэлектриков. Справочник. Мн.: Беларусь. 1987. 176 с.
- 15. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия. 1985. 144 с. 16. Капица М. Химическая металлизация диэлектрика // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 1. С. 26-30.

- 5. Salahova R.K., Tihoobrazov A.B. Physicochemical properties of oxalate-sulfate chromium electrolyte containing nanosized particles of metal oxides. *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2016, no. 4, pp. 31–39. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-4-31-39.
- 6. Kablov E.N. Composites: today and tomorrow. *Metally Evrazii*, 2015, no.1, pp.36-39.
- 7. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE "VIAM" SSC RF on the implementation of "Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period until 2030". *Aviacionnye materialy i tekhnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3-33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
- 8. Ostrik A.V., Filipenko A.A. Lightning protection of carbon fiber structural elements of an aircraft during thermal and mechanical actions of a direct lightning strike. *Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov*, 2010, no. 1, pp. 34-44.
- 9. Vishnyakov L.R. The influence of the structure and composition of knitted brazed wire mesh on the effectiveness of the protection of composites with a polymer matrix from direct lightning strikes. *Kompozity i nanostruktury*. 2019, vol. 11, no. 2, pp. 77-84.
- 10. Gunyaev G.M., Raskutin A.E., Nachinkina G.V., Gunyaeva A.G. et. al. Lightning protection for structural carbon plastics containing nanoparticles. *Vse materialy. Enciklopedicheskij spravochnik*, 2012, no. 3, pp. 24–35.
- 11. Gunyaeva A.G., CHerfas L.V., Komarova O.A., Kuprienko V.M. Conducting tests for lightning resistance of experimental and structurally similar samples made of carbon fiber, with lightning protection coating. *Trudy VIAM*, 2019, no. 7 (55). St. 90. DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-7-10-10.
- 12. Kapica M. Surface preparation in the manufacture of printed circuit boards. *Tekhnologii* v *elektronnoj promyshlennosti*, 2005, no. 4, pp. 18-21.
- 13. Kapica M. Dielectric surface activation. *Tekhnologii v elektronnoj promyshlennosti*, 2005, no. 5, pp. 22-25.
- 14. Melashchenko N.F. *Dielectric plating.* Spravochnik. Minsk, Belarus', 1987. 176 p.
- 15. Shalkauskas M., Vashkyalis A. *Khimicheskaya metalizatsiya plastmass* [Chemical metallization of plastics]. Leningrad, Khimiyam 1985. 144 p.
- 16. Kapica M. Chemical metallization of dielectric. *Tekhnologii v elektronnoj promyshlennosti*, 2006, no. 1, pp. 26-30.
- 17. Skopintsev V.D., Vinokurov E.G., Firsova T.D. Metal-plated carbon and basalt fabrics for

- 17. Скопинцев В.Д., Фирсова Т.Д., Винокуров Е.Г. Металлизированные углеродные и базальтовые ткани для экранирования электромагнитного излучения // Журнал прикладной химии. 2015. Т.88, № 12. С. 1729-1733.
- 18. Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. Л.: Машиностроение. 1977. 80 с.
- 19. Пятачков А.А., Пятачкова Т.В., Ершова Т.В., Юдина Т.Ф. Влияние условий подготовки поверхности диэлектриков на качество химически осажденной меди // Известия высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2011. Т.54, № 12. С. 75-77.
- 20. Терешков В., Григорьева Л., Фантгоф Ж. Подготовка поверхности и отверстий при производстве печатных плат // Технологии в электронной промышленности. 2006. № 1. С. 40-43.
- 21. Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Курс коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия. 1981. 215 с.
- 22. Каримова С.А., Павловская Т.Г., Чесноков Д.В., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком // Российский химический журнал. 2010. Т. 54, № 1. С. 110-116.

- shielding of electromagnetic radiation. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2015, vol. 88, no. 12, pp. 1976–1980. DOI: 10.1134/S10704272150120125
- 18. Il'in V.A. *Metalizatsiya dielektrikov*. Leningrad, Mashinostroenie, 1977. 80 p.
- 19. Pyatachkov A.A., Pyatachkova T.V., Ershova T.V., Yudina T.F. Effect of dielectric surface preparation conditions on the quality of chemically deposited copper. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.*, 2011, vol.54, no. 12, pp. 75-77.
- 20. Tereshkov V., Grigor'eva L., Fantgof Z.H. Surface and hole preparation in PCB manufacturing. *Tekhnologii v elektronnoj promyshlennosti*, 2006, no. 1, pp. 40-43.
- 21. Shluger M.A., Azhogin F.F., Efimov E.A. [Corrosion and metal protection course]. Moscow, Metallurgiya, 1981. 215 p.
- 22. Karimova S.A., Pavlovskaya T.G., CHesnokov D.V., Semenova L.V. Corrosion activity of carbon plastics and protection of metal power structures in contact with carbon fiber. *Rossijskij himicheskij zhurnal*, 2010, vol. 54, no.1, pp. 110-116.

Сведения об авторах

Салахова Розалия Кабировна, кандидат технических наук, начальник сектора, тел.: 8 (8422) 52-04-98, e-mail: salahovark@viam.ru

Тихообразов Андрей Борисович, ведущий инженер-технолог, тел.: 8 (8422) 52-04-98, e-mail: lab2viam@ mail.ru

Смирнова Татьяна Борисовна, инженер-технолог 1 категории, тел.: 8 (8422) 52-04-98, e-mail: lab2viam@ mail ru

Кирилин Сергей Геннадьевич, ведущий инженертехнолог, тел.: 8 (8422) 52-04-98, e-mail: lab2viam@mail.ru

Information about authors

Salakhova Rozalia Kabirovna, Cand. Sci. (Eng.), head of sector. Tel. 8 (8422) 52-04-98; e-mail: salahovark@viam.ru

Tikhoobrazov Andrey Borisovich, leading processengineer, tel. 8 (8422) 52-04-98; e-mail: lab2viam@mail.

Smirnova Tatyana Borisovna, engineer of the 1st category, tel. 8 (8422) 52-04-98; e-mail: lab2viam@mail.ru Kirilin Sergey Gennadievich, leading process engineer, tel.: 8 (8422) 52-04-98, e-mail: lab2viam@mail.ru

Для цитирования

Р. К. Салахова, А. Б. Тихообразов, Т. Б. Смирнова, С. Г. Кирилин. Химико-гальваническая металлизация угле- и стеклопластика // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020 Т. 28, № 3. С. 13-21.

DOI: 10.47188/0869-5326 2020 28 3 13

For citation

R.K. Salakhova, A.B. Tikhoobrazov, T.B. Smirnova, S.G. Kirilin. Chemical and electrochemical metallization of carbon and glass-polymer composites. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2020, vol. 28, no. 3, pp. 13-21. DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_3_13

DOI: 10.47188/0869-5326 2020 28 3 22

УДК 621.357.7

Исследование электрохимического осаждения и свойств композиционных покрытий никель—хром—нитрат графита

© 2020 В.Н. Целуйкин¹, А.В. Яковлев², А.С. Мостовой¹, А.С. Джумиева²

¹Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,
413100, Саратовская область, Энгельс, пл. Свободы, 17

²ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»; 410054, Саратов, ул. Политехническая, 77

Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) с матрицей на основе сплава никель—хром, модифицированные нитратом графита. Кинетика катодных реакций в исследуемой системе изучена методом потенциодинамических поляризационных кривых. Микроструктура поверхности электролитических осадков никель—хром изменялась при включении частиц дисперсной фазы. Показано, что микротвердость КЭП никель—хром—нитрат графита возрастает как с увеличением содержания дисперсной фазы в электролите, так и с ростом катодной плотности тока.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия, сплав никель-хром, нитрат графита, микроструктура, микротвердость

Investigation of electrochemical deposition and properties of composite coatings nickel—chromium—graphite nitrate

© 2020 V.N. Tseluikin¹, A.V. Yakovlev², A.S. Mostovoy¹, A.S. Dzhumieva²

¹Engels Technolodical Institute (Branch) Yuri Gagarin Saratov State Technical University, 413100 Saratov oblast, Engels, Svobody sq., 17

²Yuri Gagarin Saratov State Technical University, 410054 Saratov, Polytekhnicheskaya st., 77

Composite electrochemical coatings (CEC) with nickel-chromium matrix and graphite nitrate as a dispersed phase are obtained for the first time. Kinetics of cathodic reactions occurring in the course of electrodeposition of these coatings is studied in the potentiodynamic regime. The inclusion of dispersed phase particles results in a change in microstructure of the surface of nickel-chromium electrolytic deposits. It is shown that microhardness of the CEC nickel-chromium-nitrate graphite increases both with an increase in the content of the dispersed phase in electrolyte and with a rise in the cathode current density.

 $Keywords: \ composite \ electrochemical \ coatings, \ nickel-chromium \ alloy, \ graphite \ nitrate, \ microstructure, microhardness.$

Введение

Электрохимическое осаждение сплавов - технически более сложный процесс по сравнению с получением покрытий индивидуальными металлами, требующий строгого контроля состава электролита и режима электролиза. Вместе с тем, электролитические сплавы, как правило, обладают лучшими эксплуатационными характеристиками по сравнению с их отдельными компонентами. Одними из наиболее распространенных в гальванотехнике являются никелевые сплавы [1 - 5]. Электролитические сплавы никель-хром применяют для повышения твердости и износостойкости металлических поверхностей [1, 2]. Функциональные свойства гальванических осадков можно улучшить, внедряя в их матрицу частицы различных дисперсных фаз. Для этого из электролитов-суспензий осаждают композиционные электрохимические покрытия (КЭП) [6, 7]. В настоящее время значительное внимание уделяется композиционным покрытиям, модифицированным различными углеродными материалами: наноалмазами [8-10], карбидами металлов [11-13], углеродными нанотрубками [14, 15] и др.

Среди углеродных материалов, используемых в качестве дисперсных фаз при получении КЭП, особняком стоят графит и его производные [16]. Их ключевая особенность, определяющая свойства рассматриваемых материалов, - это выраженная слоистая структура. В слоях каждый атом углерода связан с тремя другими атомами, находящимися на расстоянии 0,142 нм. Слои графита расположены таким образом, что половина атомов одного слоя находится под центрами шестигранников другого слоя, а другая половина - друг под другом. Расстояние между слоями (0,335 нм) значительно больше по сравнению с расстоянием между атомами углерода в пределах одного слоя. По этой причине графит способен образовывать соединения внедрения с различными интеркалирующими агентами (анионы и молекулы кислот, катионы металлов, кислородсодержащие соединения и др.) [17]. Графитовый слой может выступать как акцептор электронов при взаимодействии с сильными восстановителями, так и как донор электронов в реакциях с окислителями. В присутствии сильных окислителей возможно образование соединений внедрения графита с анионами минеральных кислот. В частности, при взаимодействии с азотной кислотой образуется нитрат графита.

Цель настоящей работы состояла в получении КЭП на основе сплава никель—хром, модифицированных нитратом графита. Представляло интерес исследовать закономерности процесса их электроосаждения, а также структуру и физико-механические свойства полученных покрытий.

Методика эксперимента

Электроосаждение КЭП никель—хром—нитрат графита проводилось из электролита состава, г/л: $\mathrm{NiSO_4}\cdot 7\mathrm{H_2O} - 28$; $\mathrm{Cr_2(SO_4)_3}\cdot 6\mathrm{H_2O} - 150$; $\mathrm{H_3BO_3} - 20$; $\mathrm{(NH4)_2SO_4} - 40$; нитрат графита 0.5 - 2.5. Размеры частиц дисперсной фазы не превышали 10 мкм. Электроосаждение КЭП осуществлялось на стальную основу (сталь 45) при температуре 50 ОС с постоянным перемешиванием электролита. С целью установления влияния дисперсной фазы на свойства КЭП были получены покрытия сплавом никель—хром без включения дисперсной фазы. Их осаждали из раствора приведенного выше состава без добавки нитрата графита.

В работе использовали нитрат графита, синтезированный анодным окислением дисперсного порошка графита ГСМ-1 в 58% растворе HNO3 в гальваностатическом режиме при токовой нагрузке I = 100 мА/г графита с сообщением емкости Q = 400 мА·ч/г. Рабочим электродом служил дисперсный графит, противоэлектродом — платиновая пластина. Частицы графита к токоотводу поджимали подвижным поршнем, который в процессе реакции внедрения перемещался, увеличивая объем суспензионного электрода [18]. Морфологию синтезированного нитрата графита исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа со встроенным энергодисперсионным анализатором EXplorer (Aspex).

Микротвердость электролитических осадков по Виккерсу (HV) измерялась с помощью прибора ПМТ – 3. В покрытия статически вдавливалась четырехгранная алмазная пирамида под нагрузкой 100 г. Расстояние между отпечатками составляло не менее двух диагоналей. На основании проведенных испытаний определялись величины обеих диагоналей отпечатка. Расчет HV проводился по данным пяти параллельных опытов. Погрешность измерений составляла не более 3%.

Состав композиционных покрытий исследовался методом лазерного микроспектрального анализа [19]. Использовался лазерный спектроаналитический комплекс включающий в себя лазер на Nd:YAG (длина волны 1,06 мкм), работающий в режиме гигантского импульса, длительность импульса 9 нс. Частота следования импульсов 25 Гц. Система регистрации импульсов включала дифракционный спектрограф ДФС-458С и ПЗС-приставка МИРС, включающая в себя блок из восьми ПЗС-приёмников, плату сопряжения с компьютером и программное обеспечение «SPEKTRAN 8», позволяющее производить качественный и количественный спектральный анализ, а также математическую обработку данных.

Поляризационные измерения проводили на импульсном потенциостате P-30S. Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитывали относительно стандартного водородного электрода (с.в.э.). В данной работе все потенциалы приведены относительно с.в.э.

Результаты и их обсуждение

Введение суспензии нитрата графита в раствор электролита для осаждения сплава никель-хром привело к смещению катодных поляризационных кривых в область более отрицательных потенциалов (рис. 1). Сильно отрицательные значения потенциалов при i > 30 мA/см², по-видимому, связаны с некомпенсированным омическим падением потенциала между кончиком капилляра Луггина-Габера и рабочим электродом. Однако для данной работы важны не значения потенциалов, а эффект, вызванный введением дисперсной фазой, указывающий указывает на протекание катодного процесса со сверхполяризацией. Токи при электроосаждении КЭП никель-хром-нитрат графита при фиксированном значении потенциала электрода меньше по сравнению с токами, измеренными в электролите, не содержащем дисперсной фазы. Вероятно, электростатическое взаимодействие дисперсной фазы с анионами электролита приводит к некоторому уменьшению скорости процесса осаждения композиционных покрытий по сравнению с «чистыми» сплавами никель-хром.

Частицы нитрата графита обладают достаточно развитой поверхностью (рис. 2), на которой может происходить адсорбция катионов из раствора электролита, что приводит к формированию положительного заряда частиц дисперсной фазы. Поэтому перенос дисперсной фазы к катоду может осуществляться не только вследствие конвекции, но и под действием электрофоретических сил [8]. При электролизе частицы нитрата графита переносятся к катоду, где заращиваются гальваническим покрытием. Возможно, что адсорбированные ионы участвуют в мостиковом связывании дисперсной фазы с поверхностью катода. Это связывание ослабляет расклинивающее давление жидкостной прослойки между частицей и катодом, усиливая адгезию [9]. На катодной поверхности дисперсные частицы выступают в качестве центров кристаллизации, определяя дальнейший рост электролитического покрытия.

При переходе от покрытий никель—хром, не содержащих дисперсной фазы (рис. 3 а), к КЭП никель—хром—нитрат графита (рис. 3 б) микроструктура поверхности заметно меняется. Композиционные покрытия, включающие дисперсную фазу нитрата графита, обладают большей удельной площадью поверхности. На СЭМ-изображениях хорошо видны темные участки, соответствующие включениям частиц нитрата графита в матрицу сплава. Согласно данным лазерного микроспектрального анализа, содержание дисперсной

фазы в изученных КЭП является максимальным в поверхностных слоях осадка и уменьшается по мере продвижения к подложке (рис. 4). Отдельно следует отметить, что с ростом толщины композици-

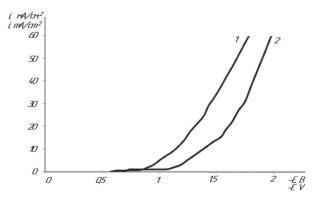
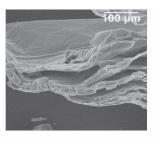


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые осаждения сплава никель—хром: 1 — без добавки; 2 — совместно с нитратом графита. Скорость развертки потенциала 8 мВ/с

Fig. 1. Potentiodinamic polarization curves of nickel–chromium alloy deposition: 1 – without addition; 2 – with graphite nitrate. The rate of potential scanning is 8 mV s⁻¹



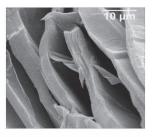


Рис. 2. СЭМ-изображения структуры нитрата графита. Увеличение x500 (a), x5000 (б)

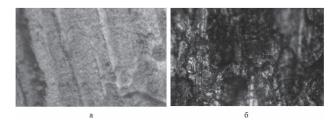
Fig. 2. SEM-images of graphite nitrate structure.

Magnification (a) x500 and (b) x5000

онного покрытия не происходит его разрыхления. Не ухудшается и адгезия КЭП к основе по сравнению с осадками без дисперсной фазы.

Включение дисперсных частиц в покрытие приводит к изменениям микроструктуры металлической матрицы, что сказывается на эксплуатационных свойствах покрытия. Существенный интерес в практическом отношении представляют физико-механические характеристики металлических поверхностей, в частности, микротвердость.

Проведенные исследования показали, что микротвердость КЭП никель—хром—нитрат графита возрастает как с увеличением содержания дисперсной фазы в электролите (табл. 1), так и с ростом катодной плотности тока (табл. 2). Можно предположить, что внедрение частиц нитрата графита в матрицу сплавов приводит к их уплотнению и формированию мелкокристаллических покрытий. Кроме того, возможное включение в осадки водоро-



да и гидроксидов способствует деформированию и сжатию кристаллов покрытия [3]. Согласно данным лазерного микроспектрального анализа, содержание хрома в КЭП возрастает по мере продвижения от подложки к поверхностным слоям осадков (рис. 4). Кроме того, лазерный микроспектральный анализ показал, что обогащение КЭП хромом происходит при увеличении катодной плотности тока. Данные факторы также обусловливают рост микротвердости изученных покрытий.

Заключение

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что при введении нитрата графита в электролит для осаждения сплава никель—хром формируются композиционные покрытия. Включение дисперсной фазы в

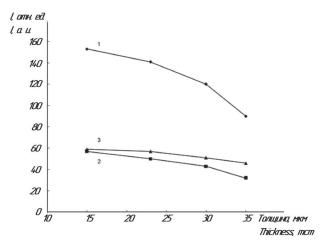


Рис. 4. Профили концентрации никеля (1), хрома (2) и углерода (3) в композиционном покрытии никель—хром— нитрат графита, полученном при $iK = 10 \text{ A/дм}^2$ **Fig. 4.** (1) Nickel, (2) chromium and (3) carbon concentration

Fig. 4. (1) Nickel, (2) chromium and (3) carbon concentration profiles across the nickel–chromium–graphite nitrate composite coating deposited at iC = 10 A/dm²

никель-хромовые осадки приводит к изменению микроструктуры их поверхности. Микротвердость изученных КЭП возрастает как с увеличением содержания нитрата графита в электролите, так и с ростом катодной плотности тока.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта $N\!\!_{2}$ 18-29-19048.

Таблица 1. Влияние концентрации нитрата графита в электролите на микротвердость КЭП никель-хром-нитрат графита, полученных при iK = 10 A/дм²

Table 1. Influence of the graphite nitrate concentration in the electrolite on the microhardness of the CEC nickel-chromium-graphite nitrate deposited at iC = 10 A/dm²

Концентрация нитрата графита, г/л Graphite nitrate concentration, g/L	Микротвердость HV100, МПа Microhardness HV100, MPa
0	4423 ± 133
1.0	4707 ± 141
1.5	4933 ± 148
2.0	5158 ± 155
2.5	6149 ± 185

Таблица 2. Влияние плотности катодного тока на микротвердость КЭП никель—хром—нитрат графита (концентрация нитрата графита в электролите 2.5 г/л)

Table 2. Influence of the cathode current density on the microhardness of the CEC nickel—chromium—

graphite nitrate (graphite nitrate concentration in the electrolite 2.5 g/L)

$i_{\kappa}, A/дм^2 \ i_{C}, A/dm^2$	Микротвердость HV100, МПа Microhardness HV100, MPa
5	5658 ± 170
10	6149 ± 185
15	6521 ± 195
20	6580 ± 197

Литература

- 1. Вячеславов П.М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1986. 112 с. 2. Виноградов С.Н., Синенкова О.К. Электроосаждение и физико-механические свойства покрытия сплавом никель—хром // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80, № 10. С. 1638 1640.
- 3. Torabinejad V., Aliofkhazraei M., Assareh S., Allahyarzadeh M.H., Sabour Rouhaghdam A. Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites and nano coatings A review // Journal of Alloys and Compounds. 2017. V. 691. P. 841 859.
- 4. Rahmani H., Aliofkhazraei M., Karimzadeh A. Effect of frequency and duty cycle on corrosion and wear resistance of functionally graded Zn−Ni nanocomposite coating // Canadian Metallurgical Quarterly. 2018. V. 57, № 1. P. 99 − 108.
- 5. Beltowska-Lehmana E., Bigosa A., Indykab P., Chojnackaa A., Drewienkiewiczc A., Zimowskid S., Kotd M., Szczerbaa M.J. Optimisation of the electrodeposition process of $\rm Ni-W/ZrO_2$ nanocomposites // Journal of Electroanalitical Chemistry. 2018. V. 813. P. 39 51.
- 6. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
- 7. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit // Surface and Coatings Technology. 2006. V. 201, N_{\odot} 1–2. P. 371 383.
- 8. Буркат Г.К., Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, № 4. С. 685 692.
- 9. Chayeuski V.V., Zhylinski V.V., Rudak P.V., Rusalsky D.P., Visniakov N., Cernasejus O. Characteristics of ZrC/Ni-UDD coatings for a tungsten carbide cutting tool // Applied Surface Science. 2018. V. 446. P. 18 26.
- 10. 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, \mathbb{N} 4. С. 390.
- 11. Gupta R.N., Das A.K., Nagahanumiah, Henal S. Pulse electrodeposited Ni–WC composite coating // Materials and Manufacturing Processes. 2016. V. 31, N0 1. P. 42 47.
- 12. Mosallanejad M.H., Shafyei A., Akhavan S. Simultaneous co-deposition of SiC and CNT into the Ni coating // Canadian Metallurgical Quarterly. 2016. V. 55, N_2 2. P. 147 155.
- 13. Gyawali G., Joshi B., Tripathi K., Lee S.W. Effect of ultrasonic nanocrystal surface modification on properties of electrodeposited Ni and Ni-SiC composite coatings // Journal of

References

- 1. Vyacheslavov P.M. [Electrolytic deposition of alloys]. Leningrad, Mashinostroenie, 1986. 112 p. (In Russian)
- 2. Vinogradov S.N., Sinenkova O.K. Electrodeposition and physicomechanical properties of nickel-chromium coatings. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2007, vol. 80, no. 10, pp. 1667 1669.
- 3. Torabinejad V., Aliofkhazraei M., Assareh S., Allahyarzadeh M.H., Sabour Rouhaghdam A. Electrodeposition of Ni-Fe alloys, composites and nano coatings A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, vol. 691. pp. 841 859.
- 4. Rahmani H., Aliofkhazraei M., Karimzadeh A. Effect of frequency and duty cycle on corrosion and wear resistance of functionally graded Zn–Ni nanocomposite coating. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2018, vol. 57, no. 1, pp. 99 108.
- 5. Beltowska-Lehmana E., Bigosa A., Indykab P., Chojnackaa A., Drewienkiewiczc A., Zimowskid S., Kotd M., Szczerbaa M.J. Optimisation of the electrodeposition process of $Ni-W/ZrO_2$ nanocomposites. *Journal of Electroanalitical Chemistry*, 2018, vol. 813. pp. 39 51.
- 6. Saifullin R.S. [Physical chemistry of inorganic polymer and composite materials]. Moscow, Khimia, 1990. 240 p. (in Russian)
- 7. Low C.T.J., Wills R.G.A., Walsh F.C. Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, no. 1–2, pp. 371 383.
- 8. Burkat G.K., Dolmatov V. Yu. Application of ultrafine-dispersed diamonds in electroplating. *Physics of the Solid State*, 2004, vol. 46, no. 4, pp. 703 710.
- 9. Chayeuski V.V., Zhylinski V.V., Rudak P.V., Rusalsky D.P., Visniakov N., Cernasejus O. Characteristics of ZrC/Ni-UDD coatings for a tungsten carbide cutting tool. *Applied Surface Science*, 2018, vol. 446, pp. 18 26.
- 10. 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, vol. 50, no. 4, pp. 480 483.
- 11. Gupta R.N., Das A.K., Nagahanumiah, Henal S. Pulse electrodeposited Ni-WC composite coating. *Materials and Manufacturing Processes*, 2016, vol. 31, no. 1, pp. 42 47.
- 12. Mosallanejad M.H., Shafyei A., Akhavan S. Simultaneous co-deposition of SiC and CNT into the Ni coating. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2016, vol. 55, no. 2, pp. 147 155.

Materials Engeneering and Performance. 2017. V. 26, N_{\odot} 9. P. 4462 - 4469.

- 14. Giannopoulos F., Chronopoulou N., Bai J., Zhao H., Pantelis D.I., Pavlatou E.A., Karatonis A. Nickel/MWCNT-Al2O3 electrochemical co-deposition: structural properties and mechanical aspects // Electrochimica Acta. 2016. V. 207. P. 76 86.
- 15. Hatipoglu G., Kartal M., Uysal M., Cetinkaya T., Akbulut H. The effect of sliding speed on the wear behavior of pulse electro co-deposited Ni/MWCNT nanocomposite coatings // Tribology International. 2016. V.98. P. 59 73.
- 16. Графушин Р.В., Винокуров Е.Г., Махина В.С., Бурухина Т.Ф. Электроосаждение и физико-механические свойства композиционных покрытий на основе хрома с различными модификациями углерода // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26, № 2. С. 26 32.
- 17. Яковлев А.В., Забудьков С.Л., Финаенов А.И., Яковлева Е.В. Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79, N 11. С. 1761 1771.
- 18. Yakovlev A.V., Yakovleva E.V., Zabud'kov S.L., Finaenov A.I. Electrochemical processes on graphite powder electrodes in HNO $_3$ solutions // Russian Journal of Applied Chemistry. 2010. V. 83, N_{\odot} 5. P. 820 825.
- 19. Павлычева Н.К., Пеплов А.А., Демин А.П. Малогабаритный спектрометр широкого применения // Оптический журнал. 2007. Т. 74, № 3. С. 29-32.

Сведения об авторах

Целуйкин Виталий Николаевич – д.т.н., заведующий кафедрой.

Яковлев Андрей Васильевич — д.т.н., профессор. **Мостовой Антон Станиславович** — к.т.н., заведующий кафедрой.

Джумиева Асель Сериковна – студент

13. Gyawali G., Joshi B., Tripathi K., Lee S.W. Effect of ultrasonic nanocrystal surface modification on properties of electrodeposited Ni and Ni-SiC composite coatings. *Journal of Materials Engeneering and Performance*, 2017, vol. 26, no. 9, pp. 4462 – 4469.

- 14. Giannopoulos F., Chronopoulou N., Bai J., Zhao H., Pantelis D.I., Pavlatou E.A., Karatonis A. Nickel/MWCNT-Al2O3 electrochemical co-deposition: structural properties and mechanical aspects. *Electrochimica Acta*, 2016, vol. 207, pp. 76 86.
- 15. Hatipoglu G., Kartal M., Uysal M., Cetinkaya T., Akbulut H. The effect of sliding speed on the wear behavior of pulse electro co-deposited Ni/MWCNT nanocomposite coatings. *Tribology International*, 2016, vol.98, pp. 59 73.
- 16. Graphushin R.V., Vinokurov E.G., Mahina V.S., Buruhina T.F. Electrodeposition and physicomechanical properties of composite coatings on the basis of chromium with various carbon modifications. *Galvanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*, 2018, vol. 26, no. 2, pp. 26 32.
- 17. Yakovlev A.V., Zabud'kov S.L., Finaenov A.I., Yakovleva E.V. Thermally expanded graphite: synthesis, properties and prospects for use. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, vol. 79, no. 11, pp. 1741 1750.
- 18. Yakovlev A.V., Yakovleva E.V., Zabud'kov S.L., Finaenov A.I. Electrochemical processes on graphite powder electrodes in $\mathrm{HNO_3}$ solutions. Russian Journal of Applied Chemistry, 2010, vol. 83, no. 5, pp. 820 825.
- 19. Pavlycheva N.K. Peplov A.A. Demin A.P. Compact spectrometer with wide applicability. *Journal of Optical Technology*, 2007, vol. 74, no. 3, pp. 173 175.

Information about authors

Tseluikin Vitaly N. – Doctor of Sci. (Techn.).

Yakovlev Andrey V. – Doctor of Sci. (Techn.),

Mostovoy Anton S. – Cand. of Sci. (Techn.).

Dzhumieva Asel S. – student

Для цитирования

В.Н. Целуйкин, А.В. Яковлев, А.С. Мостовой, А.С. Джумиева. Исследование электрохимического осаждения и свойств композиционных покрытий никель—хром—нитрат графита// Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, \mathbb{N}° 3. С. 22-27. DOI: 10.47188/0869-5326 2020 28 3 22

For citation

V.N. Tseluikin, A.V. Yakovlev, A.S. Mostovoy, A.S. Dzhumieva. Investigation of electrochemical deposition properties of and composite coatings nickel-chromium-graphite nitrate. Galvanotekhnika Ι obrabotkapoverkhnosti. 2020, vol. 28, no. 3, pp. 22-27. DOI: 10.47188/0869- $5326_2020_28_3_22$

DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_3_28

УДК 621.9.048.6:621.794

Использование вибрационной механохимической обработки с одновременным нанесением оксидного покрытия на алюминиевый сплав AK5M2 в пищевой промышленности

© 2020 В.В. Иванов, С.И. Попов, Н.С. Донцов, Ю.Н. Денисенко

Донской государственный технический университет, пл. Гагарина, 1, 344000, г. Ростов-на-Дону, Россия; avivanov dstu@mail.ru

В статье представлены технологические особенности вибрационной обработки алюминиевых сплавов с одновременным нанесением покрытия. На основе экспериментальных исследований подобраны литейные сплавы, рабочие среды, режимы работы оборудования, активирующие растворы. Показано практическое применение разработанной технологии на реальных деталях.Вышеперечисленные технологии могут найти применение на предприятиях сервиса.

Ключевые слова: вибрационная механохимическая обработка и покрытия; оксидирование алюминиевых сплавов.

The use of vibrational mechanochemical treatment with simultaneous application of oxide coating on aluminum alloy AK5M2 in the food industry

© 2020 V.V. Ivanov, S.I. Popov, N.S. Dontsov, Ju.N.Denisenko

Don State Technical University, Gagarin sq., 1, 344000, Rostov-on-Don, Russia vivanov dstu@mail.ru

The article presents the technological features of vibration treatment of aluminum alloys with simultaneous coating. Based on experimental studies, casting alloys, working environments, equipment operating modes, and activating solutions were selected. The practical application of the developed technology on real details is shown. The above-mentioned technologies can be used in the service.

Keywords: vibration mechanochemical treatment and coatings; oxidation of aluminum alloys.

Введение

Алюминий и его сплавы благодаря высоким физико-механическим характеристикам применяются почти во всех отраслях современной промышленности, в том числеи в сфере обслуживания. Важная роль при этом отводится литейным сплавам алюминия [1-14].

В пищевой промышленности и сфере обслуживания к поверхности изделий из алюминия и его сплавов помимо твердости и коррозионной стойкости предъявляются повышенные требования к шероховатости поверхности, глубине наклепа, отражательной и адгезионной способности. Использование традиционных методов обработки, таких, как химическое полирование, электрохимическое и химическое оксидирование, ленточное шлифование, не позволяет получить в полной мере требуемые показатели качества поверхности и обеспечить экономический эффект [1,2,6,9]. Кроме того, детали изделия получают методами гравитационного литья (ГЛ) и литья под давлением (ЛПД), применение которых связано с использованием специальных помещений, дорогостоящего оборудования, очистных сооружений, серьезными ограничениями по экологическим и санитарным нормам [15-26].

Выбор оптимального химического составаповерхности алюминия и его сплавов,получаемых гравитационным литьем и литьем под давлением, и разработка комбинированной технологии вибрационной обработки, полировки, нанесенияпокрытия, являются актуальными и перспективными не только в сфере обслуживания, но и в других отраслях.

Основной целью экспериментальных исследований являлась отработка технологии подготовки поверхности под покрытие и нанесения оксидного механохимического покрытия в условиях виброволновых технологических систем (ВТС).

Исследования предполагали решение следующих задач:

1. Обоснование качества поверхности исходных заготовок, получаемых гравитационным литьем (ГЛ) и литьем под давлением (ЛПД).

- 2. Выбор режимов и параметров вибрационной обработки, оборудования, рабочих сред, жидкостей для подготовки поверхности под покрытие.
- 3. Отработка процесса виброполирования, предусматривающего поверхностное упрочнениеалюминиевого сплава с одновременным приданием поверхности зеркального блеска.
- 4. Отработка технологии нанесения декоративного вибрационного механохимического оксидного покрытия.

Методическая часть

В качестве образцов использовали сплав алюминия АК5М2, полученный ГЛ и ЛПД, с шероховатостью Ra = 2.5 - 4.0 мкм, толщиной облоя 0.1-0.5 мм и высотой 2-4 мм; на поверхности образцов оставались разводы от смазки литейных машин, рытвины и царапины, полученные в процессе литья и транспортировки. Под наблюдением находилась партия изделий (кофеварка гейзерного типа) из алюминиевого сплава в количестве 500 шт., в состав изделия входят корпус, накопитель и крышка. Данные детали обладают рядом типичных дефектов после литья, которые трудно устранить без применения вибрационной обработки: корпус усеян небольшими рытвинами похожими на «апельсиновую корку» [2-5,7-10]; на поверхности накопителя и крышки имеются разводы кремния, усадочные рытвины, облой. Накопитель обладает внутренним проводником для подачи жидкости с трудно доступными участками для механической обработки (рис.1).

При обосновании качества исходной поверхности заготовки образца, полученной гравитационным литьем и литьем под давлением, особое внимание было уделено микроструктуре алюминиевых сплавов, газонасыщенности (Н2), твердости поверхностного слоя (НВ).

Измерения параметров газонасыщенности проводились путем введения в расплав увлажненной древесины или дегазации расплава продувкой инертным газом. Подбор оптимального химического состава алюминиевого сплава по твердости проводился легированием в интервале Si=2,9-13.48% и Cu=0,055-5,65%.

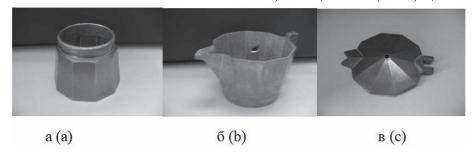


Рис. 1. Внешний вид деталей из алюминиевого сплава: а- корпус, б- накопитель, в- крышка Fig. 1. Appearance of aluminum alloy parts: a-body, b-drive, c- cover

При обосновании качества исходной поверхности заготовки образца, полученной гравитационным литьем и литьем под давлением, особое внимание было уделено микроструктуре алюминиевых сплавов, газонасыщенности (H2), твердости поверхностного слоя (HB).

Измерения параметров газонасыщенности проводились путем введения в расплав увлажненной древесины или дегазации расплава продувкой инертным газом. Подбор оптимального химического состава алюминиевого сплава по твердости проводился легированием в интервале Si=2,9-13.48% и Cu=0,055-5,65%.

При обосновании режимов виброабразивной отделочной обработки поверхности определялись максимальная загрузка рабочей камеры, чистота и амплитуда колебаний (рабочей камеры), осуществлялся подбор рабочих сред и растворов, устанавливалась продолжительность обработки. Эксперименты проводились на установке ВТУ — $100 \ л$ и УГВ — $100 \ л$.

Для экспериментальных исследований были выбраны следующие среды:

- московского абразивного завода ПТ (призма треугольная) размером от $5\times5\times5$ мм до $15\times15\times15$ мм, с высокой степенью износостойкости, зернистость M4O;
- Волжского абразивного завода ΠT размером 15x15x15 мм средней степени износостойкости, зернистость M 12.
- гранулы на полимерной основе формой конус, размером: основания Ø 15 мм, высотой 15 мм, зернистость М 40 высокой степени износостой-кости.
- шары фарфоровые от Ø 5 мм до Ø 15 мм, не обладающие абразивными свойствами, с очень высокой степенью износостойкости [2].

Вибрационная механохимическая полировка поверхности (ВиМХПП) с целью придания деталями зеркального блеска технология отрабатывалась на оборудовании УВГ-100. В качестве рабочей среды использовали шары Ø5 мм из нержавеющей стали и специально разработанный полирующий раствор. В его состав входили очищенная вода (70-80%), алкосиликаты, парафины, алкилгликозиды и другие ПАВ преимущественно неионогенного типа (15% по объему), лаурилсульфат натрия (менее 5%), трилон Б (менее 1%). Каждую деталь погружали в отдельную ячейку рабочей камеры, чтобы предотвратить соударение деталей, приводящее к появлению забоин и царапин. Амплитуда колебания рабочей камеры устанавливалась в пределах 2 мм, а частота 25 Гц, время обработки 25 мин[7].

Для процесса нанесения вибрационного механохимического оксидного покрытия (ВИМХОП)

использовалось тоже оборудование, что и при виброполировании, за исключением отсутствия в рабочей камере разделительных ячеек. В качестве составляющей рабочей среды применялись полиэтиленовые шарики. Рабочая камера заполнялась на 2/3 рабочей средой, состоящей из полиэтиленовых гранул и оксидирующего раствора. В качестве технологической жидкости (оксидирующего раствора) выбран распространенный в промышленности хроматно-фосфатный раствор, содержащий кремнефторид натрия и хромовый ангидрид в количестве 3-4 г/л по ГОСТ 9.305-84. Время оксидирования 10-20 минут.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На основании проводимых исследований сформулированы следующие требования к качеству заготовки:

- 1. Поверхность заготовки, полученная методами ГЛ и ЛПД, не должна иметь видимых дефектов поверхности в виде трещин, раковин, газовой пористости, усадочной рыхлости, окисленных пленок металла и т.д.
- 2. Максимальная газонасыщенность алюминиевого сплава для заготовок, полученных ГЛ должна составлять не более $0.08-0.09~\rm cm^3/cm^3$, для заготовок ЛПД не более $0.05-0.06~\rm cm^3/cm^3$
- 3. Шероховатость поверхности заготовки должна быть в пределах Ra=2,5-4 мкм, что позволит обеспечить шероховатость детали после обработки Ra=0,2-0,4 мкм (рис.2a). Изменение шероховатости поверхности и твердости заготовки в зависимости от процентного содержания легирующего элемента меди при среднем значении Si=6-8% представлено на (рис.2б).
- 4. Оптимальная микроструктура заготовки, полученной ЛПД, представляет собой мелкодисперсную эвтектику Al+Sic равномерно распределенными частицами Si размером до 100 мкм (рис.3а).

На (рис.3б) показаны дефекты поверхности заготовки, полученной ГЛ, в виде пористости и усадочной рыхлости. Микроструктура данного образца представляет собой крупнодисперсную эвтектику Al+Si, частицы Al размером выше 100 мкм, крупные включения магнезитовой шпинели и усадочные поры.

5. Твердость заготовок, полученных ГЛ и ЛПД должна быть не менее HB=60-68. Указанная твердость достигается путем введения в расплав легирующих элементов, таких, как Si и Cu. Наибольшее изменения твердости заготовок, наблюдаемые при легировании расплава медью, должны находиться в диапазоне 1,2-3,5%. На основании

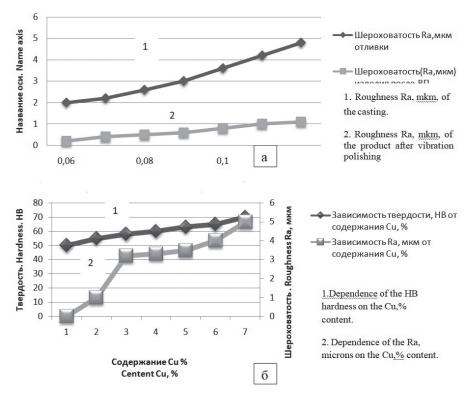


Рис. 2. а - Шероховатость поверхности заготовки, б - Процентное содержание легирующего элемента меди при среднем значении Si=6-8%

Fig. 2. a - roughness of the surface of the workpiece, b - the Percentage of the alloying element of copper with an average value of Si=6-8%

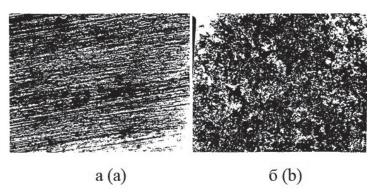


Рис. 3. Микроструктура заготовки: a- полученной ЛПД, б- полученной ГЛ Fig. 3. Microstructure of the workpiece: a-obtained LPD, b-obtained GL

полученных результатов предлагается использовать для литья изделий методом ГЛ и ЛПД алюминиевые сплавы следующего химического состава (таблицы 1 и 2).

В качестве первичного сплава рекомендуется применять АК5М2 (ГОСТ 1583-89) с последующим легированием Si и Cu, в зависимости от способа получения заготовки[13,14].

Особое внимание было уделено выбору рабочей среды как наиболее существенному параметру вибрационных технологий. Рабочая среда должна обеспечить ряд технологических задач: снятие облоя в пределах 0,1-0,5 мм, скругление кромок, обработку внутренних и внешних поверхностей

заготовки без заклинивания в них, а также снижение шероховатости поверхностного слоя с Ra = 2,5-4,0 мкм до Ra = 0,2-0,4 мкм [15-21]. Рабочая среда не должна оставлять забоин и царапин на поверхности относительно мягкого алюминиевого сплава, при этом заготовка не должна темнеть в процессе обработки.

Проведенные исследования показали, что наилучшие показатели были достигнуты при использовании среды, состоящей из гранул на полимерной основе. Обработка деталей в этой среде обеспечивает шероховатость поверхности в пределах Ra=0.4-0.8 мкм; в процессе обработки детали не темнели, забоины и царапины не

Таблица 1. Состав сплавов, получаемых гравитационным литьем.

(Массовая доля основных элементов в %)

Table 1. Composition of alloys obtained by gravity casting.

Table 1. Composition of alloys obtained by gravity casting.
(Mass fraction of the main elements in %)

Mg	Si	Mn	Cu	Fe	Zn	Ni	Pb	As	Cr	Ca
0,2-0,8	5,5-6,5	0,2-0,8	3,5-4,5	0,8-1,2	До 0,3	До 0,5	До 0,15	До 0,015	0,0001	0,0004

Таблица 2. Состав сплавов, получаемых литьем под давлением. (Массовая доля основных элементов в %)
Table 2. Composition of alloys obtained by injection molding.

Table 2. Composition of alloys obtained by injection molding. (Mass fraction of the main elements in %)

Mg	Si	Mn	Cu	Fe	Zn	Ni	Pb	As	Cr	Ca
0,2-0,8	9,5-11,5	0,2-0,8	3,5-4,5	0,8-1,2	До 0,3	До 0,5	До 0,15	До 0,015	0,0001	0,0004

образовывались. Для получения максимального эффекта пришлось увеличить амплитуду колебания рабочего органа с A=2 мм до A=5 мм, частоту cf=25 Γ ц до f=35 Γ ц, время c 60 мин до 100 мин. Следует подчеркнуть, что при обработке в этой среде облой не должен превышать 1-2 мм.

При вибрационной механохимической полировке поверхности (ВиМХПП) в результате скольжения шаров относительно поверхности деталей происходит наклеп и активация поверхности полирующим раствором, что приводит к образованию на поверхности металла зеркального блеска (рис.4).

Процесс нанесения вибрационного механохимического оксидного покрытия (ВИМХОП) интересен в связи с увеличением потребительского спроса на изделия различной цветовой гаммы. Использованный хроматно-фосфатный раствор позволяет вести процесс без подогрева и получать окрашенные в различные цвета плотные пленки. При совмещении процесса вибрационной обра-

ботки и химического оксидирования возрастает скорость химической реакции, о чем свидетельствует увеличение толщины оксидной плёнки, полученной в условиях ВТС, 5-6 мкм по сравнению с 2,5-3 мкм без вибрационного воздействия.

В результате проведенных исследований получены оксидные плёнки на поверхности изделия толщиной 5-6 мкм за 15 мин. в диапазоне цветов от золотистого до коричневого. Покрытие обладает рядом преимуществ перед традиционным химическим оксидированием: отсутствие наводороженного слоя, повышенная на 25% микротвердость поверхностного слоя, повышенная толщина покрытия и улучшенная на 40-50% коррозионная стойкость.

Выводы

1. Промышленные испытания показали, что химический состав сплава заготовки, полученной в результате ГЛ и ЛПД, является оптимальным

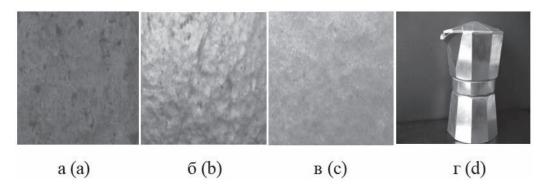


Рис. 4. Внешний вид поверхности: а- исходного образца до виброобработки, б- образца после виброобработки в полимерной среде T=100 мин, в- образца после вибромехано-химического полирования в течении 20 мин (увеличение х100), г-изделия в сборе после виброполировки

Fig. 4. surface Appearance: a-initial sample before vibration treatment, b-sample after vibration treatment in a polymer medium T=100 min, C-sample after vibration mechanical and chemical polishing for 20 min (increase X100), d-product Assembly after vibration polishing

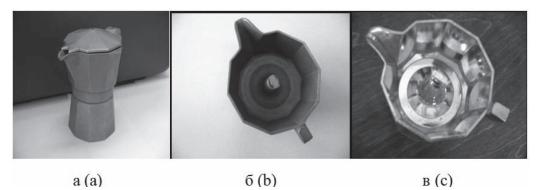


Рис. 5. Внешний вид после обработки: а — изделия в сборе после ВиМХОП, б — накопителя после ВиМХОП, в — накопителя после ВиМХП

Fig. 5. Appearance after processing: a-product Assembly after Vimhop, b-drive after Vimhop, C-drive after Vimhop

для применения комбинированных процессов обработки в условиях ВТС.

2. В результате использования вибрационного механохимического полирования сформирована однородная поверхность изделия, состоящая из двух заготовок, полученных разными методами. Поверхность изделия имеет зеркальный блеск, превосходящий мировые аналоги, а показатели экономической целесообразности предложенного технического решения, позволяют повысить эксплуатационные свойства изделия, сократить технологический цикл обработки и улучшить экологическую обстановку.

кого оксидирования защитно-декоративное покрытие разной цветовой гаммы. 4. Вышеперечисленные технологии могут най-

наносить методом вибрационного механохимичес-

3. На изделие из алюминиевого сплава можно

4. Вышеперечисленные технологии могут найти практическое применение на предприятиях сервиса, туризма и индустрии гостеприимства. Использование современных технологий по формированию поверхностного слоя кофеварки «гейзерного типа», выполненной из алюминиевых сплавов, позволяет снизить себестоимость продукции на 10 % за счет увеличения ресурса изделия.

Литература

- 1. Иванов В.В., Смоленцев В.П., Лебедев В.А. Химико-механические основы нанесения покрытий в вибрационных технологических системах // Гальванотехника и обработка поверхности. 2019. Т. 27, № 2. С. 49-58. DOI: $10.47188/0869-5326_2019_27_2_49$
- 2. Иванов В.В. Основы вибрационных химикомеханических методов нанесении покрытий: монография. Ростов-на-Дону: Издательский центр ДГТУ.-2019.- 205с.
- 3. Ivanov V.V. Analysis of the zinc covering quality formed by the vibration chemical-mechanical synthesis // MATEC Web of Conferences. 2017. V.132. P. 01003. DOI: https://doi.org/10.1051/matecconf/201713201003.
- 4.Ivanov V.V. The research of technological characteristic of the vibrowave mechanical and chemical oxide coating formation // MATEC Web of Conferences. 2017. V.132. P.01004. DOI: https://doi.org/10.1051/matecconf/201713201004.

References

- 1. Ivanov V.V., Smolentsev V.P., Lebedev V.A. Chemical and mechanical bases of coating in vibration technological systems. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2019, vol. 27, no. 2, pp. 49–58. DOI: 10.47188/0869-5326_2019_27_2_49
- 2. Ivanov V.V. The basis of vibration of a chemical-mechanical methods for surface coatings. Rostov-on-Don, Publishing center of DSTU, 2019. 205 p.
- 3. Ivanov V.V. [Analysis of the zinc covering quality formed by the vibration chemical-mechanical synthesis]. *MATEC Web of Conferences*. 2017, vol. 132, pp. 01003. DOI: https://doi.org/10.1051/matecconf/201713201003.
- 4. Ivanov V.V. [The research of technological characteristic of the vibrowave mechanical and chemical oxide coating formation]. *MATEC Web of Conferences*. 2017, vol. 132, pp.01004. DOI: https://doi.org/10.1051/matecconf/201713201004.

- 5. Ivanov V. V. Research of micro and nano profile surface morphology of vibrational mechanical and chemical zinc coating // MATEC Web of Conferences. 2018. V.226. P. 01018.URL:https://www.matec-conferences.org/articles/matecconf/pdf/2018/85/matecconf_dts2018_01018.pdf
- 6. Иванов В.В., Попов С.И., Донцов Н.С., Курская И.А. Влияние вибрационных твердосмазочных покрытий на качество поверхности и эксплуатационные свойства деталей транспортных машин // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2019. №6. С. 5-13. DOI: 10.26730/1999-4125-2019-6-5-13
- 7. Иванов В.В., Лебедев В.А., Попов С.И., Донцов Н.С., Останин О.А. Анализ применения химико-механических вибрационных покрытий в машиностроении // Горное оборудование и электромеханика. 2019. №1. С. 3-12.
- 8. Иванов В.В., Загутин Д.С., Попов С.И., Останин О.А. Анализ методов по формированию вибрационных механохимических покрытий // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2018. №5. С. 106-113. DOI: 10.26730/1999-4125-2018-5-106-113
- 9. Иванов В.В., Попов С.И., Марченко Ю.В. Использование полимерных рабочих сред для формирования оксидной пленки в условиях виброобработки // Вестник Рыбинской государственной авиационной технологической академии им. П. А. Соловьева. 2018. №1(44). С. 108-113.
- 10. Бабичев А.П., Иванов В.В., Попов С.И., Донцов Н.С. Особенности механизма формирования вибрационного химико-механического цинкового покрытия // Упрочняющие технологии и покрытия. 2018. Т.14, №2(158). С. 51-54.
- 11. Иванов В. В. Формирование химико-механических покрытий для опорных поверхностей сопрягаемых деталей // Упрочняющие технологии и покрытия. 2017. Т.13, №9 (153). С. 427-430. 12. Смоленцев В.П., Иванов В.В., Кондратьев М.В. Комбинированные методы повышения качества поверхностного слоя материалов // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2017. №1 (321). С. 90-96.
- 13. Lebedev V.A., Ivanov V.V., Fedorov V.P. Morphological analysis of galvanized coating applied under vibrowave processsystem conditions // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.2016. C.012160.
- 14. Иванов В.В., Селеменев М.Ф., Марченко Ю.В. Формирование вибрационных механохимических твердосмазочных покрытий на основе

- 5. Ivanov V.V. [Research of micro and nano profile surface morphology of vibrational mechanical and chemical zinc coating]. MATEC Web of Conferences. 2018, vol. 226, pp. 01018. URL:https://www.matec-conferences.org/articles/matecconf/pdf/2018/85/matecconf_dts2018 01018.pdf
- 6. Ivanov V.V., Popov S.I., Dontsov N.S., Kurskaya I.A. Influence of vibrational solid-oil coatings on surface quality and operational properties of transport machine parts. *Bulletin of the Kuzbass State Technical University*, 2019, no. 6, pp. 5-13. DOI: 10.26730/1999-4125-2019-6-5-13.
- 7. Ivanov V.V., Lebedev V.A., Popov S.I., Dontsov N.S., Ostanin O.A. Analysis of the use of chemical-mechanical vibration coatings in mechanical engineering. *Mining Equipment and Electromechanics*, 2019, no. 1, pp. 3-12.
- 8. Ivanov V.V., Zagutin D.S., Popov S.I., Ostanin O.A. Analysis of methods for forming vibrational mechanochemical coatings. *Bulletin of the Kuzbass State Technical University*, 2018, no. 5, pp. 106-113. DOI: 10.26730/1999-4125-2018-5-106-113.
- 9. Ivanov V.V., Popov S.I., Marchenko Ju.V. Use of polymer working media for the formation of an oxide film in the conditions of vibration treatment. *Bulletin of the Rybinsk State Aviation Technological Academy*, 2018, no. 1(44), pp. 108-113.
- 10. Babichev A.P., Ivanov V.V., Popov S.I., Dontsov N.S. Features of the mechanism of formation of vibrational chemical-mechanical zinc coating. *Strengthening Technologies and Coatings*, 2018, vol. 14, no. 2(158), pp. 51-54.
- 11. Ivanov V.V. Formation of chemical-mechanical coatings for support surfaces of mating parts. *Strengthening Technologies and Coatings*, 2017, vol. 13, no. 9(153), pp. 427-430.
- 12. Smolentsev V.P., Ivanov V.V., Kondratev M.V. Combined methods for improving the quality of the surface layer of materials. *Fundamental and Applied Problems of Engineering and Technology*, 2017, no. 1(321), pp. 90-96.
- 13. Lebedev V.A., Ivanov V.V., Fedorov V.P. [Morphological analysis of galvanized coating applied under vibrowave process system conditions]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2016. 012160.
- 14. Ivanov V.V., Selemenev M.F., Marchenko Ju.V. Formation of vibrational mechanochemical solid- oil coatings based on molybdenum disulfide. Fundamental and Applied Problems

- дисульфида молибдена // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2011. №2 (286). С.73-78.
- 15. Ivanov V.V., Popov S.I., Dontsov N.S., Ekinil G.E., Oleynikova Ju.A., Denisenko Ju.N. Mechanical coating formed under conditions of vibration exposure // E3S Web of Conferences. 2020. V. 175. 05023. doi.org/10.1051/e3sconf/202017505023
- 16. Kotesova A.A., Teplyakova S.V., Popov S.I., Kopylov F.C. Ensuring assigned fatigue gamma percentage of the components // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 698.doi:10.1088/1757-899X/698/6/066029
- 17. Ivanov V.V., Pogorelov N.P., Dontsov N.S., Denisenko Y.N. Research of the metal coating transition zone and the definition of the vibrational chemical-mechanical zinc coating characteristics // AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2188. 020005. doi.org/10.1063/1.5138379
- 18. Korotky A.A., Marchenko E.V., Popov S.I., Marchenko Ju.V., Dontsov N.S. Theoretical foundations of modeling the process of transport vehicles steel ropes structural defects formation // E3S Web of Conferences. 2020. V. 175. 05018. doi.org/10.1051/e3sconf/202017505018
- 19. Ivanov V.V., Popov S.I., Selemeneva E.M., Babazhanov N.T. Study of technological characteristics of the process of formation of vibration mechanochemical oxide coating // AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2188.020015. doi. org/10.1063/1.5138389
- 20. Ivanov V.V., Popov S.I., Marchenko Ju.V., Marchenko E.V., Dontsov N.S., Timofeev S.A. Thickness of vibrational mechanochemical solid-lubricant coating in friction pairs of transport engineering products // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. V.403. doi:10.1088/1755-1315/403/1/012115.
- 21. Korotky A.A., Marchenko E.V., Ivanov V.V., Popov S.I., Marchenko Ju.V., Dontsov N.S. Model of forming vibration mechanochemical solid lubrication coating on surface of steel rope // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2019. V.403. doi:10.1088/1755-1315/403/1/012116.
- 22. Ivanov V.V., Popov S.I., Dontsov N.S., Essola D. Zinc Coating Obtained in the Result of the Mechanochemical Effects in Vibrodynamic the Setups of Various Types // MATEC Web of Conferences. 2019. V.297.doi:org/10.1051/matecconf/201929701003.
- 23. Ivanov V.V., Popov S.I., Kirichek A.V. Investigation of optimal chemical composition of cast aluminum alloys for vibrational mechanical-

- of Engineering and Technology, 2011, no. 2 (286), pp. 73-78.
- 15. Ivanov V.V., Popov S.I., Dontsov N.S., Ekinil G.E., Oleynikova Ju.A., Denisenko Ju.N. [Mechanical coating formed under conditions of vibration exposure]. *E3S Web of Conferences*. 2020, vol. 175. 05023. doi.org/10.1051/e3sconf/202017505023
- 16. Kotesova A.A., Teplyakova S.V., Popov S.I., Kopylov F.C. [Ensuring assigned fatigue gamma percentage of the components]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2019, vol. 698. doi:10.1088/1757-899X/698/6/066029
- 17. Ivanov V.V., Pogorelov N.P., Dontsov N.S., Denisenko Y.N. [Research of the metal coating transition zone and the definition of the vibrational chemical-mechanical zinc coating characteristics]. *AIP Conference Proceedings*. 2019, vol. 2188. 020005. doi.org/10.1063/1.5138379 18. Korotky A.A., Marchenko E.V., Popov S.I., Marchenko Ju.V., Dontsov N.S. [Theoretical foundations of modeling the process of transport vehicles steel ropes structural defects formation]. *E3S Web of Conferences*. 2020, vol. 175. 05018. doi. org/10.1051/e3sconf/202017505018
- 19. Ivanov V.V., Popov S.I., Selemeneva E.M., Babazhanov N.T. [Study of technological characteristics of the process of formation of vibration mechanochemical oxide coating]. *AIP Conference Proceedings*. 2019, vol. 2188. 020015. doi.org/10.1063/1.5138389
- 20. Ivanov V.V., Popov S.I., Marchenko Ju.V., Marchenko E.V., Dontsov N.S., Timofeev S.A. [Thickness of vibrational mechanochemical solid-lubricant coating in friction pairs of transport engineering products]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019, vol. 403. doi: 10.1088/1755-1315/403/1/012115.
- 21. Korotky A.A., Marchenko E.V., Ivanov V.V., Popov S.I., Marchenko Ju.V., Dontsov N.S. [Model of forming vibration mechanochemical solid lubrication coating on surface of steel rope]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2019, vol. 403. doi: 10.1088/1755-1315/403/1/012116.
- 22. Ivanov V.V., Popov S.I., Dontsov N.S., Essola D. [Zinc Coating Obtained in the Result of the Mechanochemical Effects in Vibrodynamic the Setups of Various Types]. *MATEC Web of Conferences*. 2019, vol. 297. doi: org/10.1051/matecconf/201929701003.
- 23. Ivanov V.V., Popov S.I., Kirichek A.V. [Investigation of optimal chemical composition of cast aluminum alloys for vibrational mechanical-

chemical polishing and deposition of protective and decorative coatings // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. V.327. doi:10.1088/1757-899X/327/3/032026.

24. Ivanov VV., Dontsov N.S., Kirichek A.V. Technological features of metallic zinc coatings obtained during mechanochemical synthesis, implemented in conditions of vibrowave technological systems // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2018. V.327. doi:10.1088/1757-899X/327/3/032025.

25. Ivanov V.V., Popov S.I., Kirichek A.V. Qualitative Characteristics of MoS2 Solid-Lubricant Coating Formed by Vibro-Wave Impact of Free-Moving Indenters // Key Engineering Materials.2017. V.736. P.18-22.doi:10.4028/ www.scientific.net/KEM.736.18.

26. Ivanov V.V., Dontsov N.S., Kirichek A.V. Mechanical Zinc Coating Procedure under Conditions of Vibration Mechanical-Chemical Impact // Key Engineering Materials. 2017. V.736. P.105-109.doi: 10.4028/ www.scientific.net/KEM.736.105.

Сведения об авторах

Иванов Владимир Витальевич –доктор технических наук, профессор, Донской государственный технический университет, 8-928-13-90-231, e-mail:vivanov_dstu@mail.ru

Попов Сергей Иванович — кандидат технических наук, доцент, Донской государственный технический университет, e-mail: spopov1957@yandex.ru

Донцов Николай Сергеевич – доцент, кандидат технических наук, Донской государственный технический университет,ndontsov@dstu.edu.ru

Денисенко Юлия Николаевна – доцент, кандидат экономических наук, Донской государственный технический университет

chemical polishing and deposition of protective and decorative coatings]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2018, vol. 327. doi: 10.1088/1757-899X/327/3/032026.

- 24. Ivanov V.V., Dontsov N.S., Kirichek A.V. [Technological features of metallic zinc coatings obtained during mechanochemical synthesis, implemented in conditions of vibrowave technological systems]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering.* 2018, vol. 327. doi:10.1088/1757-899X/327/3/032025.
- 25. Ivanov V.V., Popov S.I., Kirichek A.V. Qualitative Characteristics of MoS2 Solid-Lubricant Coating Formed by Vibro-Wave Impact of Free-Moving Indenters. *Key Engineering Materials*, 2017, vol. 736, pp.18–22. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.736.18.
- 26. Ivanov V.V., Dontsov N.S., Kirichek A.V. Mechanical Zinc Coating Procedure under Conditions of Vibration Mechanical-Chemical Impact. *Key Engineering Materials*, 2017, vol. 736, pp.105-109. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.736.105.

Information about authors

Ivanov Vladimir Vitalievich, Dr. Sci. (Eng.), Professor; tel. 8-928-13-90-231. E-mail: vivanov_dstu@mail.ru

Popov Sergei Ivanovich, Cand. Sci. (Eng.), associate Professor e-mail: spopov1957@yandex.ru

Dontsov Nikolai Sergeevich, Cand. Sci. (Eng.), associate Professor; e-mail: ndontsov@dstu.edu.ru

Denisenko Yuliya Nikolaevna, Cand. Sci. (Ec.), associate Professor.

Для цитирования

В.В. Иванов, С.И. Попов, Н.С. Донцов, Ю.Н. Денисенко. Использование вибрационной механохимической обработки с одновременным нанесением оксидного покрытия на алюминиевый сплав АК5М2 в пищевой промышленности // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 3. С. 28–36.

DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_3_28

For citation

V.V. Ivanov, S.I. Popov, N.S. Dontsov, Ju.N. Denisenko. The use of vibrational mechanochemical treatment with simultaneous application of oxide coating on aluminum alloy AK5M2 in the food industry. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2020, vol. 28, no. 3, pp. 28-36. DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_3_28

DOI: 10.47188/0869-5326 2020 28 3 37

УДК 628.31

Очистка кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства с использованием инновационных реагентов

© 2020 Е. Н. Кузин, А. Б. Фадеев, Н. Е. Кручинина, А. Д. Зайцева, З. К. Мискичекова, Т. И. Носова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9, e.n.kuzin@mail.ru, 8 495-495-21-71 доб. 51 - 39

Очистка сточных вод гальванического производства - сложная и до конца нерешенная задача. Объединенные кислотно-щелочные стоки подвергаются нейтрализации в сочетании с процессами физико-химической очистки. Традиционно применяемые коагулянты (соли Al или Fe) имеют ограниченный диапазон рН и образуют значительные объемы труднофильтруемого осадка. Нейтрализующие реагенты на основе соединений натрия относительно дорогие, а реагенты на основе соединений кальция приводят к образованию гипса, который может откладываться на стенках трубопроводов или фильтров, выводя их из строя. С учетом вышеназванных недостатков задача поиска новых недорогих и эффективных реагентов до сих поростается крайне актуальной. В рамках работы проведена оценка возможности использования бруситсодержащего отхода производства огнеупоров в качестве нейтрализующего реагента. Для повышения эффективности очистки совместно с бруситсодержащим отходом были использованы комплексные титансодержащие реагенты. Установлено, что бруситсодержащий отход, основным компонентом которого является гидратированный MgO, позволяет эффективно нейтрализовать свободную кислоту (рис. 1), а также осаждать соединения тяжелых металлов (табл. 1 и 2). Существенным преимуществом предлагаемого щелочного реагента по сравнению с соединениями натрия является его низкая стоимость, а по сравнению с соединениями кальция – отсутствие осадкообразующих, плохофильтруемых продуктов, таких как гипс. Подтверждена повышенная эффективность комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод гальванического производства (табл. 3, рис. 2). Установлено, что для достижения сопоставимой эффективности очистки доза комплексных титансодержащих реагентов примерно на 20-25 % ниже, чем при использовании традиционного сульфата железа (ІІ). Показано, что добавка соединений титана (в составе комплексного реагента) позволяет интенсифицировать процессы седиментации и фильтрации образующихся шламов на 20 и 35 % соответственно.

Ключевые слова: гальваническое производство, очистка сточных вод, комплексные титансодержащие коагулянты, бруситсодержащий отход

Purification of acid-alkaline waste of annual production with the use of innovative reagents

© 2020 E.N. Kuzin, A. B. Fadeev, N.E. Kruchinina, T.I. Nosova, Z. K. Miskichecova, A. D. Zaytseva

D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation. e.n.kuzin@mail.ru

Wastewater treatment for galvanic production is a complex and not fully resolved task. The combined acid-base effluents are neutralized in combination with physical and chemical treatment processes. Traditionally used coagulants (Al or Fe salts) have a limited pH range and form significant volumes of difficult-to-filter cake. Sodium neutralizing reagents are relatively expensive, while calcium-based reagents form gypsum, which can deposit on the walls of pipelines or filters, rendering them unusable. Considering the aforementioned disadvantages, the problem of finding new inexpensive and effective reagents is still extremely urgent. As part of the work, an assessment was made of the possibility of using brucitecontaining waste from refractory production as a neutralizing reagent. To increase the cleaning efficiency, complex titanium-containing reagents were used together with brucite-containing waste. It has been established that brucitecontaining waste, the main component of which is hydrated MgO, effectively neutralizes free acid (fig. 1) and precipitates heavy metal compounds (tables 1. 2). A significant advantage of the proposed alkaline reagent in comparison with sodium compounds is its low cost, and in comparison with calcium compounds - the absence of sediment-forming, poorly filtered products, such as gypsum. The increased efficiency of complex titanium-containing coagulants in wastewater treatment processes in galvanic production has been confirmed (table 2,fig.2). It was found that to achieve comparable purification efficiency, the dose of complex titanium-containing reagents is approximately 20-25% lower than when using traditional iron (II) sulfate. It is shown that the addition of titanium compounds (as part of a complex reagent) makes it possible to intensify the processes of sedimentation and filtration of the resulting sludge by 20 and 35%, respectively.

Keywords: galvanic production, waste water treatment, complex titanium-containing coagulants, brucite contained waste

Введение

Очистка сточных вод гальванического производства — сложная многоступенчатая задача. В зависимости от гальванической линии образующиеся сточные воды могут существенно различаться. К наиболее распространенным стокам гальванического производства можно отнести[1]:

- Кислотно-щелочные сточные воды промывные воды процессов нанесения покрытий, ванн травления и обезжиривания с экстремально низкими или высокими значениями рН и высоким содержанием ионов тяжелых металлов (Zn, Fe, Cu, Ni, Cd и пр.)
- Хромсодержащие сточные воды промывные воды процессов хромирования с высоким содержанием соединений хрома (VI)
- · Циансодержащие сточные воды промывные воды процесса нанесения гальванических покрытий с использованием циансодержащих электролитов[1]

Хром и циансодержащие сточные воды обычно выделяют из общего потока и направляют на реагентное обезвреживание [1-3]. Кислотно-щелочные стоки с высоким содержание растворенных металлов отправляют на станцию нейтрализации [4-5].

Обычно в качестве нейтрализующего реагента могут быть использованы гидроксид/гидрокарбонат натрия, оксид или гидроксид кальция. Соединения натрия являются довольнодорогостоящими реагентами и, ввиду высокой щелочности, требуют специальных условий при работе с ними. Со-

единения кальция достаточно эффективны в процессах осаждения тяжелых металлов, особенно в том случае, когда в них присутствует «недожиг», однако при контакте соединений кальция с сульфат ионом в воде происходит образование сульфата кальция (гипс), который может откладываться на технологическом оборудовании. Водные растворы аммиака не нашли широкого применения ввиду возможности образования хорошо растворимых комплексных соединений аммиака с различными металлами (например, медью).

Вода, прошедшая стадию нейтрализации, направляется на тонкослойные отстойники/флотаторы, где происходит отделение коллоидной суспензии нерастворимых соединений металлов. Для интенсификации процесса осаждения могут быть использованы коагулянты на основе солей алюминия или железа, а также органические флокулянты. К сожалению, реагенты на основе алюминия и железа морально устарели и имеют существенные недостатки, что делает вопрос поиска новых реагентов особенно актуальным [6]. Так, соединения алюминия работают в достаточно узком диапазоне рН и не эффективны при низкой температуре воды (менее 12 °C), а при использовании соединений железа образуются значительные объемы труднофильтруемого осадка [1, 6].

В последнее время все чаще встречается информация о перспективности использования комплексных титансодержащих коагулянтов в процессах очистки сточных вод различного происхождения [7-11]. Коагулянты на основе соедине-

ний титана обладают высокой эффективностью, работают в широком диапазоне рН, образующиеся осадки быстро оседают и легко фильтруются [12-13]. В литературных источниках [14-15] отмечено, что образующиеся в процессе очисткис использованием титансодержащих реагентов осадки могут быть удалены традиционными методами.

Вода, прошедшая стадию физико-химической очистки, обычно используетсяв циклах оборотного водоснабжения [16] или направляется на глубокую доочистку с целью последующего сброса в канализацию.

Основной задачей данного исследования является оценка эффективности осаждения гидроксидов металлов при использовании в качестве щелочного реагента отходов производства огнеупорных материалов — брусит-содержащего отхода. По своему химическому составу исследуемый отход представляет собой смесь следующего состава: 91 % $\rm Mg(OH)_2$; 3,0 % $\rm SiO_2$; 4.5% $\rm Fe_2O_3$ + $\rm Al_2O_3$ и 1,5 % других примесей. В настоящее время данный отход не нашел широкого применения и складируется на шлакоотвале предприятия, оказывая существенное негативное воздействие на окружающую природную среду.

С целью дополнительного увеличения эффективности очистки сточных вод гальванического производства была проведена оценка возможности использования комплексных титансодержащих коагулянтов для интенсификации процессов осаждения и фильтрации образующихся дисперсных частиц (шламы гидроксидов металлов).

Методика эксперимента

Процесс нейтрализации сточной воды проводили на лабораторном флокуляторе VELP 4. Время контакта бруситсодержащий отход/сточная вода — 10 минут, время быстрого смешения с коагулянтом 2 минуты, время медленной коагуляции (хлопьеобразования) — 8 минут,

Скорость фильтрации оценивали пропусканием обработанной воды через фильтр синяя лента в течение 60 секунд, аскорость отстаивания определяли по таймеру до установления стабильной оптической плотности надосадочного слоя.

В качестве комплексного коагулянта был выбран образец, полученный вскрытием ильменитового концентрата серной кислотой. Полученный железо-титансодержащий раствор отфильтровывали и нейтрализовали оксидом железа (II). Данный раствор использовали в качестве коагулянта. Содержание активных компонентов в растворе коагулянта составило 100 г/л по железу (II) и 25 г/л по титану. В качестве образца сравнения использовали сульфат железа (II) — традиционный реагент, используемый в настоящее время

на большинстве очистных сооружений станций очистки гальванических сточных вод [1].

Определение содержания ионов тяжелых металлов в растворе проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с магнитной плазмой «Спектроскай»[17].

Определение содержания взвешенных веществ проводили гравиметрически и с использованием портативного мутномера HANNA 98 703.

Модельную сточную воду готовили растворением заданной навески солей меди в водопроводной воде.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе экспериментов была проведена оценка эффективности нейтрализации растворов кислот бруситсодержащим отходом. На графике (рис. 1) приведены данные по расходу отхода на нейтрализацию свободных кислот и конечные значения рН.

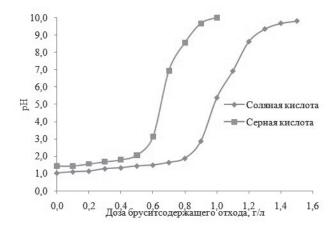


Рис. 1. Эффективность нейтрализации серной и соляной кислоты бруситсодержащим отходом

Fig. 1. Efficiency of neutralization of sulfuric and hydrochloric acid with brucite-containing waste

Из данных рис. 1 видно, что использование бруситсодержащего отхода позволяет эффективно нейтрализовать свободную кислоту в сточных водах, при этом удается избежать образования значительных количеств нерастворимых сульфатов кальция.

На следующем этапе эксперимента была проведена сравнительная эффективность удаления ионов меди (как наиболее типичного и распространенного загрязняющего вещества) в процессе нейтрализации сточных вод различными щелочными реагентами. Исходная концентрация ионов меди в модельной воде — 100 мг/л рН — 3,1. В таблице 1 представлены данные по эффективности осаждения ионов меди при использовании различных щелочных реагентов.

Бруситсодержащий отход

1,4

	,	'	, ,		
Щелочной агент		(Остаточная конц	ентрация Си, мг/	′л
щелочной агент		pH = 7.0	pH = 7.5	pH = 8.0	pH = 8.5
NaOH		4,7	4,1	2,3	1,6
Ca(OH),		4,5	4,0	1,9	1,2

Таблица 1. Эффективность осаждения ионов меди различными реагентами Table 1. The efficiency of the deposition of copper ions by various reagents

Таблица 2. Эффективность очистки реальной воды с использованием бруситсодержащего отхода Table 2. Efficiency of purification of real water using brucite-containing waste

4,3

4,9

#II o companying	Концентрация металла, мг/л			
рН осаждения	C _{Cu}	C_{Ni}	C_{Cd}	
Исходная сточная вода,				
pH = 5,2	1,87	15,9	13,62	
pH = 7,0	0,97	10,23	12,92	
pH = 7,5	0,63	5,26	11,23	
pH = 8.0	0,23	1,79	8,77	
pH = 8,5	0,17	0,94	3,19	

Из данных таблицы 1 видно, что по своей эффективности бруситсодержащий отход не уступает гидроксиду натрия. Повышенная эффективность соединений кальция обусловлена наличием в их составе карбонатов, которые в процессе нейтрализации образуют плохо растворимые карбонаты тяжелых металлов, что дополнительно повышает эффективность очистки. При этом необходимо отметить, что предлагаемый бруситсодержащий отход имеет практически нулевую стоимость по сравнению с гидроксидом натрия, а также характеризуется пониженным количеством образующегося в процессе нейтрализации гипса (по сравнению с соединениями кальция).

На следующем этапе была проведенарасширенная оценка эффективности осаждения тяжелых металлов из реальной сточной воды одного из гальванических производств Московской области бруситсодержащим отходом. Данные по химическому составу исходной воды и остаточным концентрациям тяжелых металлов после обработки воды отходом представлены в таблице 2.

Из данных таблицы 2 видно, что использование бруситсодержащего отхода позволяет эффективно корректировать рН стока и осаждать большую часть тяжелых металлов в виде нерастворимых соединений. Несмотря на относительно высокую эффективность очистки, достигнуть нормативов ПДК с использованием метода реагентного осаждения не представилось возможным. В обработан-

ной воде присутствовала коллоидная взвесь частиц размером менее 1 мкм.

2,13

С целью повышения эффективности удаления дисперсных частиц были использованы титансо-держащие коагулянты, показавшие высокую эффективность в процессах очистки воды с относительно невысоким показателеммутности [8, 18-19], а такжесточных вод гальванического производства [12].

В сточную воду вносили заранее подобранные дозы сульфата железа (II) (образец традиционного коагулянта) и комплексного железо-титанового коагулянта. В таблице 3 представлены данные по остаточным концентрациям загрязняющих веществ и данные по изменению скорости отстаивания и фильтрации образующихся шламов после очисткиреальных сточных вод с использованием в качестве щелочного реагента бруситсодержащего отхода (370 мг/л), а для интенсификации процессов осаждения образцами традиционных и инновационных коагулянтов. На графике (рис. 2) представлены данные по сравнению эффективности традиционного и комплексного титансодержащего коагулянта.

Из данных таблицы 3 и графика (рис. 2) видно, что остаточные концентрации тяжелых металлов в воде после ее обработки комплексным титансодержащим реагентом были примерно на 10 % ниже, чем при использовании традиционных реагентов, что позволит существенно снизить штрафные санкции за сброс недостаточно

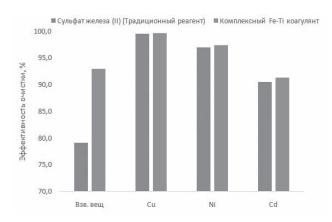


Рис. 2. Эффективность очистки сточной воды при использовании традиционных и инновационных коагулянтов

Fig. 2. Efficiency of waste water treatment when using innovative coagulants

очищенных сточных вод в городской коллектор. Эффективность очистки от взвешенных веществ составила 93 % и 79 % для комплексного титансодержащего коагулянта и традиционного реагента соответственно. Необходимо отметить, что минимальная доза комплексного железо-титанового коагулянта, необходимая для достижения минимально возможной остаточной концентрации взвешенных веществ, примерно на 15 - 20 % ниже, чем для традиционного сульфата железа (II).

Кроме того, было отмечено, что применение комплексных железо-титановых коагулянтов позволяет интенсифицировать процесс осаждения коллоидных частиц, а также повышает скорость фильтрации образующихся осадков.

Повышенная эффективность титансодержащих реагентов обусловлена специфическими процессами флокуляции и зародышеобразования, протекающими на поверхности продуктов гидролиза соединений титана [20-22].

Заключение

В рамках проведённых экспериментов была доказана возможность использования в качестве реагента-осадителя тяжелых металлов — бруситсодержащего отхода производства огнеупорных материалов. Рассчитано, что для достижения сопоставимой эффективности очистки необходимая доза отхода примерно на 10 % ниже, чем при использовании гидроксида натрия. Использование бруситсодержащего отхода в качестве нейтрализующего реагента позволит минимизировать вторичное загрязнение воды соединениями кальция и не приведет к образованию технологически «неудобного» сульфата кальция.

Кроме того, использование отхода в природозащитных процессах позволит снизить негативное воздействие на окружающую природную среду (отказ от шлакоотвала), а также позволит существенно повысить экономическую эффективность процесса (отказ от платы за размещение отходов, крайне низкая стоимость отходов)

Доказано, что совместная обработка реальной водыбруситсодержащим отходом в сочетании с комплексным железно-титановым коагулянтом позволяет добиться максимально возможной эффективности для реагентной очистки, при этом эффективная доза комплексного реагента примерно на $20\,\%$ ниже, чем у традиционного сульфата железа.

Таким образом использование коагулянтов на основе соединений титана позволило максимально эффективно удалить из воды взвешенные частицы, а также существенно ускорить процессы осажденияна ~ 35 % и фильтрации на ~ 20 % нерастворимых соединений.

Работа выполнена в рамках программы поддержки молодых ученых-преподавателей РХТУ им. Д.И. Менделеева (Заявка 3-2020-013.)

Таблица 3. Эффективность очистки реальной сточной воды гальванического производства Table 3. Efficiency of purification of real waste water of galvanic production

	Эффективная		Концентрация мг/л				Время осаж-	Скорость филь-
Показатель	доза коагулянта, (MeXOY) мг/л	Взв. вещ	Cu	Ni	Cd	рН	дения, сек	трации осадка мл/мин
Исходные показатели	-	28,2	1,87	15,9	13,62	5,2	-	-
Без коагулянта	-	34,1	0,17	0,94	3,19	8,5	698	52
Сульфат железа (II) (Традиционный реа- гент)	55	5,9	0,15	0,87	2,68	7,7	215	59
Комплексный Fe-Ti коагулянт	45	1,98	0,11	0,74	2,45	8.1	178	71

Литература

- 1. Виноградов С.С. «Экологически безопасное гальваническое производство» Изд. 2-е, перераб. и доп.; "Глобус". М., 2002. 352 с.
- 2. Лоскутов В.И., Залевский Д.В. Идентификация процесса осаждения шестивалентного хрома реагентным методом в технологии очистки сточных вод гальванотехники // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2012.Т. 5, № 3.С. 148–152.
- 3. Vemula Madhavi, Ambavaram Vijay Bhaskar Reddy, Kalluru Gangadhara Reddy, Gajulapalle Madhavi et.al. An overview on research trends in remediation of chromium // Research Journal of Recent Sciences. 2013. V.2, N.1.P. 71–83.
- 4. Колесников А.В., Крючкова Л.А., Кисиленко П.Н. и др. Электрофлотационное извлечение ионов тяжелых цветных металлов в составе многокомпонентных смесей из сточных вод гальванических производств // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23, № 4. С. 43-50.
- 5. Аверина Ю.М, Калякина Г.Е., Меньшиков В.В. Капустин Ю.И., Болдырев В.С. Проектирование процессов нейтрализации хрома и цианосодержащих сточных вод на примере гальванического производства // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. 2019. № 3. С. 70-80.
- 6. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами М.: Наука, 1977. 356 с.
- 7. Xu J., Zhao Y., Gao B., Zhao Q. Enhanced algae removal by Ti-based coagulant: comparison with conventional Al- and Fe-based coagulants. Environmental Science and Pollution Research, 2018, vol. 25, no. 13, pp. 13147–13158.
- 8. Zhao Y. X., Gao B. Y., Shon H. K., Cao B. C., Kim J.-H. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. Journal of Hazardous Materials, 2011, vol. 185, no. 2-3, pp. 1536–1542.
- 9. Zhao Y. X., Phuntsho S., Gao B. Y., Yang Y. Z., Kim J.-H., Shon H. K. Comparison of a novel polytitanium chloride coagulant with polyaluminium chloride: Coagulation performance and floc characteristics. Journal of Environmental Management, 2015, vol. 147, pp. 194–202.
- 10. Galloux J., Chekli L., Phuntsho S., Tijing L. D., Jeong S., Zhao Y. X., Shon H. K. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride and titanium tetrachloride compared with ferric chloride for coal mining wastewater treatment. Separation and Purification Technology, 2015, vol. 152, pp. 94–100.
- 11. Zhao Y. X., Gao B. Y., Zhang G. Z., Qi Q. B., Wang Y., Phuntsho S., Li Q. Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as

References

- 1. Vinogradov S.S. *Ekologicheski bezopasnoye* gal'vanicheskoye proizvodstvo. Moscow, Globus, 2002. 352 p.
- 2. Loskutov V.I., Zalevsky D.V. Identification of the precipitation process of hexavalent chromium by the reagent method in the technology of electroplating wastewater treatment. *Vestnik Nizgegorodskogo Universiteta*. N.I. Lobachevsky. 2012, vol. 5, no. 3, pp. 148-152.
- 3. Vemula Madhavi, Ambavaram Vijay, Bhaskar Reddy, Kalluru Gangadhara Reddy, Gajulapalle Madhavi et. al. An overview on research trends in remediation of chromium. *Research Journal of Recent Sciences*, 2013, vol.2, no. 1, pp. 71–83.
- 4. Kolesnikov A.V., Kryuchkova L.A., Kisilenko P.N. and etc. Electroflotation extraction of ions of heavy non-ferrous metals in the composition of multicomponent mixtures from waste waters of galvanic industries. *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*, 2015, vol. 23, no. 4, pp. 43-50.
- 5. Averina Yu.M., Kalyakina G.E., Menshikov V.V. Kapustin Yu.I., Boldyrev V.S. Designing the processes of neutralization of chromium and cyanogenous wastewater by the example of galvanic production. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University*. Series Natural Sciences, 2019, no. 3, pp. 70–80.
- 6. Babenkov E.D. Ochistka vody koagulyantami. Moscow, Nauka, 1977. 356 p.
- 7. Xu J., Zhao Y., Gao B., Zhao Q. Enhanced algae removal by Ti-based coagulant: comparison with conventional Al- and Fe-based coagulants. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, vol. 25, no. 13, pp. 13147–13158.
- 8. Zhao Y. X., Gao B. Y., Shon H. K., Cao B. C., Kim J.-H. Coagulation characteristics of titanium (Ti) salt coagulant compared with aluminum (Al) and iron (Fe) salts. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 185, no. 2-3, pp. 1536–1542.
- 9. Zhao Y. X., Phuntsho S., Gao B. Y., Yang Y. Z., Kim J.-H., Shon H. K. Comparison of a novel polytitanium chloride coagulant with polyaluminium chloride: Coagulation performance and floc characteristics. *Journal of Environmental Management*, 2015, vol. 147, pp. 194–202.
- 10. Galloux J., Chekli L., Phuntsho S., Tijing L. D., Jeong S., Zhao Y. X., Shon H. K. Coagulation performance and floccharacteristics of polytitanium tetrachloride and titanium tetrachloride compared with ferric chloride for coal mining wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 2015, vol. 152, pp. 94–100.
- 11. Zhao Y. X., Gao B. Y., Zhang G. Z., Qi Q. B., Wang Y., Phuntsho S., Li Q. Coagulation and sludge recovery using titanium tetrachloride as

- coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts // Separation and Purification Technology. 2014. V. 130. P. 19–27.
- 12. Кузин Е.Н., Аверина Ю. М., Курбатов А. Ю, Сахаров П. А, Очистка сточных вод гальванического производства с использованием комплексных коагулянтов-восстановителей // Цветные металлы. 2019. \mathbb{N} 10. С.91-96.
- 13. Kuzin E. N., Krutchinina N. E. Purification of circulating and waste water in metallurgical industry using complex coagulants // CIS Iron and Steel Review 2019. V. 18, N. 2. P. 72–75.
- 14. Kolesnikov A.V., Savel'ev D.S., Kolesnikov V.A., Davydkova T.V. Electroflotation extraction of highly disperse titanium dioxide ${\rm TiO_2}$ from water solutions of electrolytes// Glass and Ceramics. 2018. V.75, No. 5-6. P.237–241.
- 15. Мешалкин В. П., Колесников А. В., Савельев Д. С. Анализ физико-химической эффективности электрофлотационного процесса извлечения продуктов гидролиза четырёххлористого титана из техногенных стоков// Доклады Академии наук. 2019. Т. 486, № 6. С. 680-684.
- 16. Averina J. M. Kaliakina G. E., Zhukov D. Y. Kurbatov A.Y., Shumova V.S. Development and design of a closed water use cycle // 19th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM. Bulgari, 2019. V.19. P. 145–152.
- 17. Кучумов В.А., Шумкин С.С. Анализ химического состава исходного сплава при производстве постоянных магнитов из сплавов системы Sm-Co // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2017. Т. 23, № 1. С.219-225.
- 18. Chekli L., Eripret C., Park S. H., Tabatabai S. A. A., Vronska O., Tamburic B., Shon H. K. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride (PTC) compared with titanium tetrachloride (TiCl₄) and ferric chloride (FeCl₃) in algal turbid water. Separation and Purification Technology, 2017, vol. 175, pp. 99–106.
- 19. Liao L., Zhang P. Preparation and Characterization of Polyaluminum Titanium Silicate and its Performance in the Treatment of Low-Turbidity Water. Processes, 2018, vol. 6, no. 8, pp. 1-19
- 20. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. Учебное пособие. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 309 с.
- 21. Wang T.-H., Navarrete-López A. M., Li S., Dixon D. A., Gole J. L., Hydrolysis of TiCl4: Initial steps in the production of ${\rm TiO_2}$ // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114, $N\!\!\!_{2}$ 28. P. 7561–7570.
- 22.Zhao Y., Phuntsho S., Gao B. et al. Preparation and Characterization of Novel Polytitanium

- coagulant for real water treatment: A comparison against traditional aluminum and iron salts. *Separation and Purification Technology*, 2014, vol. 130, pp. 19–27.
- 12. Kuzin E..N, Averina Yu. M., Kurbatov A. Yu., Sakharov P. A. Wastewater treatment of galvanic production using complex coagulants-reducing agents. *Tsvetnye metally*, 2019, no. 10, pp. 91-96.
- 13. Kuzin E. N., Krutchinina N. E. Purification of circulating and waste water in metallurgical industry using complex coagulants. *CIS Iron and Steel Review*, 2019, vol. 18, no. 2, pp. 72–75.
- 14. Kolesnikov A. V., Savel'ev D. S., Kolesnikov V. A., Davydkova T. V. Electroflotation extraction of highly disperse titanium dioxide TiO₂ from water solutions of electrolytes. *Glass and Ceramics*, 2018, vol. 75, no. 5-6. pp. 237–241.
- 15. Meshalkin V. P., Kolesnikov A. V., Savelyev D. S. Analysis of the physico-chemical efficiency of the electroflotation process of extracting hydrolysis products of titanium tetrachloride from technogenic wastewater. *Doklady akademii nauk*. 2019, vol. 486, no. 6, pp. 680–684.
- 16. Averina J. M., Kaliakina G. E., Zhukov D. Y., Kurbatov A.Y., Shumova V.S. [Development and design of a closed water use cycle]. 19th International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM. Bulgari, 2019, vol. 19, pp. 145–152.
- 17. Kuchumov V.A., Shumkin S.S. Analysis of the chemical composition of the initial alloy in the production of permanent magnets from alloys of the Sm-Co system. *Nauchno-technicheskie vedomosty of SPbSPU*, 2017, vol. 23. no. 1, pp.219–225.
- 18. Chekli L., Eripret C., Park S. H., Tabatabai S. A. A., Vronska O., Tamburic B., Shon H. K. Coagulation performance and floc characteristics of polytitanium tetrachloride (PTC) compared with titanium tetrachloride (TiCl $_4$) and ferric chloride (FeCl $_3$) in algal turbid water. Separation and Purification Technology, 2017, vol. 175, pp. 99–106.
- 19. Liao L., Zhang P. Preparation and Characterization of Polyaluminum Titanium Silicate and its Performance in the Treatment of Low-Turbidity Water. *Processes*, 2018, vol. 6, no. 8, pp. 1-19
- 20. Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. Khimiya i tekhnologiya nanodispersnykh oksidov. Moscow, Akademkniga, 2007. 309 p.
- 21. Wang T.-H., Navarrete-López A. M., Li S., Dixon D. A., Gole J. L., Hydrolysis of TiCl4: Initial steps in the production of ${\rm TiO_2}$. J. *Phys. Chem.* A, 2010, vol. 114, no. 28, pp. 7561–7570.
- 22.Zhao Y., Phuntsho S., Gao B. et al. Preparation and Characterization of Novel Polytitanium Tetrachloride Coagulant for Water Purification.

Tetrachloride Coagulant for Water Purification // Environ. Sci. Technol. 2013. V. 47. P. 12966-12975.

Сведения об авторах

Кузин Евгений Николаевич — кандидат технических наук, доцент; e.n.kuzin@mail.ru 8 495-495-21-71 доб. 51 - 39

Фадеев Андрей Борисович – аспирант; fadeev89@ mail.ru

Кручинина Наталия Евгеньевна – доктор технических наук, профессор, декан, заведующий кафедрой кафедры промышленной krutch@muctr.ru

Зайцева Александра Дмитриевна – студент; zaicevaaleksandra95@gmail.com

Мискичекова Зоя Константиновна – студент; zk.miskichekova@gmail.com

Носова Татьяна Игоревна — студент; nti16041998@ qmail.com

Для цитирования

Е. Н. Кузин, А. Б. Фадеев, Н. Е. Кручинина, А. Д. Зайцева, З. К. Мискичекова, Т. И. Носова. Очистка кислотно-щелочных сточных вод гальванического производства с использованием инновационных реагентов // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т.28, \mathbb{N}° 3. С. 37-44

DOI: 10.47188/0869-5326 2020 28 3 37

Environ. Sci. Technol., 2013, vol. 47, pp. 12966-12975.

Information about authors

Kuzin Evgenii Nikolaevich - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, e.n.kuzin@mail.ru8 495-495-21-71 доб. 51 - 39

Fadeev Andrey Borisovich - post-graduate student; fadeev89@mail.ru

Kruchinina Natalia Evgenievna - Doctor of Technical Sciences, Professor, Dean, Head of the Department of Industrial Ecology krutch@muctr.ru

Zaitseva Alexandra Dmitrievna - student; zaicevaaleksandra95@gmail.com

Miskichekova Zoya Konstantinovna - student; zk.miskichekova@gmail.com

Nosova Tatiana Igorevna - student; nti16041998@ qmail.com

For citation

E.N. Kuzin, A. B. Fadeev, N.E. Kruchinina, T.I. Nosova, Z. K. Miskichecova, A. D. Zaytseva. Purification of acid-alkaline waste of annual production with the use of innovative reagents. *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*, 2020, vol. 28, no. 3, pp. 37-44. DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_3_37

Уважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в работе XI Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (http://elchem.isc-ras.ru/). Конференция будет проходить в г. Плес, Ивановской обл., с 7 по 11 сентября 2020 года. На предстоящей конференции планируется заслушать пленарные и устные доклады, посвященные обзору современного состояния исследований и достижений в таких важных областях как: электрохимические методы создания новых материалов, электрохимия органических соединений, электрохимическая полимеризация и электрохимические процессы в растворах, аналитическая электрохимия, электрокатализ и электромембранные технологии, химические источники тока и другие.

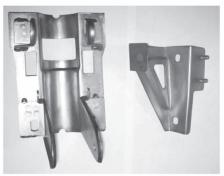
Цель проведения настоящей конференции - предоставить возможность российским и зарубежным ученым обсудить современные достижения в области электрохимии и смежных с нею наук, обменяться мнениями и обозначить вектор в дальнейшем сотрудничестве. Немаловажной задачей является также обеспечение возможности для молодых ученых (соискателей и аспирантов) представить свои работы и перенять опыт выдающихся специалистов в области электрохимии.

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







Xромuтирование 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-1A и Хромит-2A** для бесцветного и радужного пассивирования (хромитирования) цинковых покрытий, не содержит Cr(VI);

Смесь БФЦ-А для хроматирования 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»

Предприятие «РАДАН» (ООО)

190103, г. Санкт-Петербург, ул. 8-я Красноармейская, 20а, лит.А (а/я 179) т. +7 (812) 251-4917, т/ф +7 (812) 251-1348 т. +7 (911) 916-0706 +7 (911) 233-7916

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

Предприятие «РАДАН» является инжиниринговой компанией и более 26 лет специализируется на выполнении комплекса работ по техническому перевооружению, новому строительству производственных мощностей предприятий от проектирования до ввода в эксплуатацию:

- Гальвано-химических производств на отечественном или импортном оборудовании
- Очистных сооружений промышленных сточных вод от гальвано химических производств, в том числе с полным или частичным возвратом воды на повторное использование
- линий подготовки изделий под порошковые покрытия

Разработка проектов

Проекты любой сложности, в том числе с прохождением государственной экспертизы, от сбора и обработки исходных данных и составлением Задания на проектирование или Технологических заданий. Взаимодействия с отраслевыми (головными) проектными институтами и различными структурами по данной специализации.

Экспертные заключения

Экспертиза технологических решений в разработанных или реализованных проектах, технических предложениях по гальвано-химическим производствам и очистным сооружениям. Эффективность и гарантии получения конечных результатов реализации принимаемых решений.

Реализация проектов. Поставка, шеф-монтаж или монтаж комплектов или единичного оборудования:

- ✓ Автоматизированные, ручные гальванические линии и очистные сооружения в полной комплектации
- ✓ Оборудование для гальванических линий и очистных сооружений (фильтры, деминерализаторы, сепараторы, холодильные установки, выпарные установки, абсорберы, емкостное оборудование, пресс-фильтры, отстойники и т.д.)

Ввод оборудования в эксплуатацию (пуско-наладочные работы)

Проведение работ высококвалифицированным персоналом, имеющих большой практический опыт в области современных требований к реализации проектных решений и к эксплуатации гальвано-химического оборудования.

Разработка эксплуатационной документации

Разработка Технологических регламентов, Руководств по эксплуатации, Технических паспортов на комплексы оборудования гальванического производства и очистных сооружений, отвечающих требованиям безопасной эксплуатации таких производств.

Комплексный подход по организации гальвано-химических производств и очистных сооружений позволяет максимально снизить капитальные и эксплуатационные затраты и обеспечить экологическую и промышленную безопасность предприятиям любых отраслей промышленности.

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-тартратных 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

К столетнему юбилею профессора К. М. Тютиной (1920-2017 гг.)



4 июля 2020 года исполнилось 100 лет со дня рождения профессора Калерии Максимовны Тютиной, большая часть жизни которой была связана с МХТИ-РХТУ им. Д. И. Менделеева. Она родилась в городе Хвалынске в Саратовской области. Училась на химическом факультета Саратовского университета им. Н.Г. Чернышевского, который окончила в 1941 году. Её однокурсники ушли на фронт, а она, профессионально подготовленная, начала работать на Саратовском приборно-механическом заводе сначала технологом, потом старшим технологом, затем начальником гальванического цеха. Можно без преувеличения сказать, что она участвовала в становлении этого предприятия, созданного на базе эвакуированного из Ленинграда знаменитого завода имени Калинина.

Вся дальнейшая творческая деятельность Калерии Максимовны Тютиной в МХТИ-РХТУ им. Д.И. Менделеева была всегда связана с проблемами электрохимии, над которыми она начала успешно работать во время Великой Отечественной войны на саратовском заводе. В 1952 году К. М. Тютина поступила в аспирантуру на кафедру технологии электрохимических производств в МХТИ им. Д.И.Менделеева, в 1955 защитила диссертацию на тему: «Исследование электродных процессов при осаждении сплава олово-никель» и была оставлена на кафедре ассистентом. Ее исследования по электроосаждению сплавов получили высокую оценку специалистов и широко используются в промышленности.

Тютина К. М. принимала участие в решении важных вопросов в жизни МХТИ-РХТУ им. Д.И. Менделеева, будучи секретарем партийной организации, а затем, работая 12 лет проректором по международным связям. Калерия Максимовна помогла стать квалифицированными специалистами сотням иностранных студентов; помогла университету установить дружеские связи с десятками ведущих вузов мира; заложила хороший фундамент нынешнего международного авторитета Менделеевского университета. Мудрая, решительная, уверенная в своей правоте, она умела найти выход из самой сложной ситуации и подход к любому человеку.

Отмечая столетний юбилей профессора К. М. Тютиной, мы вспоминаем талантливого ученого, выдающегося лектора, организатора, красивую женщину, оставившую значительный след в жизни Менделеевского университета и в сердцах его сотрудников.

100 years Anniversary of Prof. K.M. Tutina

Prof. Kaleria Tutina would have marked her 100 anniversary of July 4th, 2020. She was born in a small toun – Khvalynsk, near Saratov-sity, where she graduated in 1941 from the Faculty of Chemistry in Saratov State University. All her male colleagues went to Red Army and she took a job in a factory being soon the head of the plating shop. She came to Moscow Mendeleyev University in 1952 to continue her study as post-graduate student and presented her thesis for the degree of a Candidate of Sci in 1955. Scince that time she got a position of Associated

Professor at the Dept.of Electrochemistry. Most of her research was related with the use of various processes in the electrodeposition of alloys in the manufacture of electronics. Some of new processes developed by K. Tutina have been sold to GDR. Aparrt from teaching and research work K.Tutina made a lot of social work as a pro-rector and secretary of Party organization and took active part in a common work with Technical University in Ilmenau (GDR).

48 Персоналии



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









ABTOMATU3UPOBAHHЫE ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ

Линии гальванических покрытий Линии для различных технологических процессов изготовления печатных плат



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









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



Научно-производственное предприятие «ЭКОМЕТ»

Технологии и оборудование для гальванических производств

Химические продукты от Российского производителя

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













Услуги

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







Гальваническое оборудование

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

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

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

- ОБЕЗЖИРИВАНИЕ
- **> ТРАВЛЕНИЕ**
- **У ЦИНКОВАНИЕ**
- **> ХРОМАТИРОВАНИЕ**
- **МЕДНЕНИЕ**
- **> НИКЕЛИРОВАНИЕ**
- **> ХРОМИРОВАНИЕ**
- **Р** ФОСФАТИРОВАНИЕ
- > ХОЛОДНОЕ ЧЕРНЕНИЕ

Мы помогаем цеховым технологам находить оптимальные решения!



Современные блескообразующие добавки для цинкования

Качество выше - затраты ниже!

«Колсид AP-HT» «Колцинк АЦФ-2» Аммонийно-хлоридный Бесцианистый щелочной 1. Высокая рассеивающая 1. При разогреве электролита до 55 °C и способность- процесс идеален для выше качество покрытий сохраняется цинкования сложнопрофили-2. Электролит пенится мало рованных изделий 3. Цинковать можно в барабанах и на 2. Высокоблестящие нетемнеющие подвесках покрытия без "пузырей" 4. Покрытия получаются без пригаров осаждаются в широком диапазоне на выступающих частях и отлично параметров поддаются хроматированию 3. Толщину покрытий можно 5. Шелушение покрытий отсутствует до увеличивать до 35 мкм и выше значительных толщин (25 мкм и 4. Покрытия пластичные - выдервыше) живают ударные нагрузки, 6. Работает при высоком содержании развальцовки, изгибы и т.д. железа в ванне



Начиная с 1995 года, более 500 предприятий России и стран СНГ перешли на цинкование с добавками от 000 «СОНИС» Ждём Ваших обращений! Тел.: (495) 545-76-24 517-46-51 info@sonis-co.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)

<u>Никелирование</u>

HXC-1,2,3

Лучшая химия для гальванотехники



Пассивирующие концентраты (CrVI-free) Финшная обработка покрытий

Ирида-ХромТри(А,В,АГ,ВГ,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



AO « 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.

2

3)

4

5

ПРОЕКТИРОВАНИЕ

ИЗГОТОВЛЕНИЕ

ДОСТАВКА

МОНТАЖ, ПУСКО-НАЛАДКА, ОБУЧЕНИЕ ПЕРСОНАЛА **ГАРАНТИЯ**

Гальваническое оборудование

- Линии автооператорные автоматические, механизированные, ручные
- Автооператоры (подвесные, портальные, консольные)
- Средства малой механизации (ванны колоко<mark>льны</mark>е, 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

АРТИ



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 «Баромембранная технология» г. Владимир

СОВРЕМЕННЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Технологические решения и оборудование для гальванических производств, производств печатных плат и участков травления

Глубокая очистка сточных вод до нормативных показателей ГОСТ 9.314-90, кат.1, 2, 3 «Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования» для создания экологически чистого производства с замкнутым циклом по воде

Очистка сточных вод от тяжелых металлов до требуемых нормативов ПДК для слива в канализацию

Регенерация отработанных травильных растворов кислот и электролитов

Переработка СОЖ, очистка моющих и обезжиривающих растворов

Очистка сточных вод станций нейтрализации

Промышленная водоподготовка

Модернизация и реконструкция существующих и строительство новых очистных сооружений

Создание безотходных технологий, обеспечивающих замкнутый цикл по воде и рабочим растворам

 Внедрение инновационных ресурсои энергосберегающих технологий





Реализовано более 100 локальных и комплексных очистных сооружений

Свидетельства НП СРО ОПВО и ОСВО на допуск к строительно-монтажным и проектным работам Собственное производство оборудования по стандарту ГОСТ Р ИСО 9001-2015 (ISO 9001:2015) Декларация о соответствии Техническому регламенту Таможенного союза ЕврАзЭс

Россия, 600033, Владимир, ул. Элеваторная, 6 Тел.: (4922) 52-23-43, Факс: (4922) 52-23-52 E-mail: vladimir@vladbmt.ru www.vladbmt.ru



Календарь выставок, конференций и семинаров 2020 года Exhibitions, Conferences, Seminars

- 1. . 21-25 сентября 2020 года VIII Международная научная конференция «Новые функциональные материалы и высокие технологии» «NFMHT-2020»; г. Тиват, Черногория; http://nfmht.isc-ras.ru/.
- 4. 27-29 октября 2020 года выставка ExpoCoating Moscow и семинар-конференция "Трансформация традиционных технологий электрохимической и химической обработки поверхности", Москва, в МВЦ «Крокус Экспо».



DOI: 10.47188/0869-5326 2020 28 3 57

УДК 628.31: 628.34

Обезвреживание сточных вод ванны улавливания процесса электро-осаждения сплава цинк-никель

© 2020 И.А. Адудин, М.С. Солопчук, Н.С. Григорян, А.Н. Серов, Н.А. Аснис, Т.А. Ваграмян

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9. Тел. 8 (999) 799-47-58, e-mail: iadudin@bk.ru

Разработан процесс очистки сточных вод ванны улавливания после стадии электроосаждения сплава Zn-Ni из щелочных электролитов от ионов цинка и никеля, которая включает в себя три последовательные стадии: подкисление сточной воды до pH=8,5, при которой происходит частичное удаление цинка в виде гидроксида, обработку неорганическим сульфидом (HC), обеспечивающую снижение концентрации ионов цинка до требуемого значения и последующую обработку сточной воды органическим сульфидом (OC) из класса тиокарбаматов, в результате чего достигается очистка от ионов никеля до значения ПДК.

Ключевые слова: очистка сточных вод, электрохимическое осаждение, углеродный волокнистый материал, реагентная очистка сточных вод, цинк - никель, высокопористый ячеистый материал.

Decontamination of waste water in adrag-out recovery bath of zinc-nickel alloy electrodeposition

© 2020 I.A. Adudin, M.S. Solopchuk, N.S. Grigoryan, A.N.Serov, N.A. Asnis, T.A. Vagramyan

Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya sq.,
 9. Tel.: 8 (999) 799-47-58, e-mail: iadudin@bk.ru

The process of waste water treatment of the drag-out recovery bath after the stage of electrodeposition of Zn-Ni alloy from alkaline electrolytes from zinc and nickel ions was developed, which includes three consecutive stages: Acidification of waste water to pH=8,5, at which partial removal of zinc in the form of hydroxide takes place, treatment withinorganic sulfide (IS), which ensures reduction of zinc ions concentration to the required value and subsequent treatment of waste water with organic sulfide (OS) from the class of thiocarbamates, resulting in purification from nickel ions to the value of MAC

Keywords: waste water treatment, electrochemical deposition, carbon fibrous material, reagent treatment of waste water, zinc-nickel, high porous cel-lular material.

Введение

Одним из источников загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами являются сточные воды межоперационных и финишных промывок гальванических производств, на которые расходуется 95% всей потребляемой в них воды[1]. Постановлением правительства РФ №644 от 29.07.2013 регламентируются следующие предельно допустимые концентрации тяжёлых металлов в сточной воде: $\mathbf{C}_{\mathbf{Zn2+}} = 1 \mathrm{Mr/n}$, $\mathbf{C}_{\mathrm{Ni2+}} = 0.25 \mathrm{Mr/n}$ применительно к сбросу в общесплавные и бытовые системы водоотведения [2].

Ионы цинка и никеля попадают в сточные воды, в частности, с промывными водами технологического процесса электроосаждения сплава цинк-никель. Для электролитического осаждения сплава цинк-никель в мировой практике применяют главным образом щелочные электролиты, в которых в качестве лигандов используются аминосодержащие соединения, образующие прочные хорошо растворимые комплексы с тяжёлыми металлами, что значительно осложняет очистку сточных вод [3]. Процесс электроосаждения сплава цинк-никель используется в настоящее время также на ряде предприятий РФ, которыезаинтересованы в надежной и доступной технологии очистки сточных вод от ионов цинка и никеля, в присутствии аминосодержащих комплексообразующих лигандов.

Известная в настоящее время технология извлечения ионов цинка и никеля из указанных стоков основана на разрушении аминосодержащих лигандов с применением ультрафиолетовой очистки и достаточно сложна в реализации [4]. Высокие концентрации ионов цинка и никеля в ваннах улавливания (непроточной промывки) после стадии электроосаждения сплава делают экономически нецелесообразной ионообменную очистку [5].

Настоящая работа посвящена разработке способа очистки от ионов цинка и никеля сточной воды ванны улавливания технологического процесса электроосаждения сплава цинк-никель из щелочного электролита.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследований использовали сточную воду ванны улавливания после осаждения сплава цинк-никель одного из предприятий РФ, содержащую $2800~{\rm Mr/}\pi$ ионов ${\rm Zn^{2+}}$ и $550~{\rm Mr/}\pi$ ионов ${\rm Ni^{2+}}$. Исходный рН составлял 12,5 единиц.

Концентрацию ионов цинка и никеля в сточной воде определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с помощью энергодисперсионного спектрометра EDX-7000 (Shimadzu, Япония), ис-

пользуя пластиковые кюветы для жидкостей с майларовой плёнкой [6]. Анализ основывался на функциональной зависимости измеренной интенсивности аналитической спектральной линии от концентрации соответствующего элемента в образце. Для построения калибровочного графика готовили серию растворов сравнения содержащих 10, 50, 100, 250, 500, 1000 мг/л цинка и никеля. По полученным данным строили калибровочный график, откладывая по оси абсцисс стандартные значения концентраций цинка и никеля в пробах раствора сравнения (ppm), а по оси ординат — соответствующие значения измеренных интенсивностей (имп/с/мкА).

Измерения рН растворов проводили при помощи комбинированного стеклянного электрода марки ЭСК-10603 на рН-метре «рН-410» с термоконпенсатором.

При проведении электролиза сточной воды использовали источник постоянного тока АКИП – 1122 (до 10 A).

В качестве материала катода был выбран углеродный волокнистый материал (УВМ) марки КНМ, поскольку он и материалы на его основе характеризуются высокой пористостью и удельной поверхностью и обладают электропроводностью, а также медненный УВМ указанной марки, который закрепляли в рамке из полиметилметакрилата [7, 8]. Рабочая площадь катода составляла $0.32~\rm дм^2$. Анодами служили пластины из нержавеющей стали марки 08X18H10. Меднение УВМ производилось в электролите состава (г/л): $\rm CuSO_4 \cdot 5H_2O - 200$, $\rm H_2SO_4 - 50$ при катодной плотности тока $\rm 1~A/\rm gm^2$ в течение $\rm 0.5~v$ часа.

В качестве катода для извлечения ионов никеля использовался предварительно меднённый высокопористый ячеистый материал из пенополиретана с диаметром ячейки 3-5 мм и пористостью 70-95%.

Все эксперименты велись при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Как отмечалось выше, в качестве лиганда в щелочном электролите для осаждения сплава цинк — никель используются аминосодержащие соединения. Кроме того, цинк, как амфотерный металл, может в щелочной среде образовывать растворимые комплексы с гидроксил ионом (цинкатные комплексы). Никель в очищаемых сточных водах предположительно находится в аминном комплексе. При разрушении комплексов цинк и никель в очищаемом растворе должны выпадатьв осадок в виде не-

растворимых гидроксидов. Поскольку состав и прочность комплексов зависят от кислотности среды, исследована зависимость содержания ионов цинка и никеля в промывной воде от рН, значение которого изменялось добавлением серной кислоты.

При снижении рН раствора до значений рН 8,0 - 9,0 содержание ионов цинка уменьшалось с 2800 до 1600 мг/л (рис. 1) и наблюдалось выпадение белого осадка. Вероятнее всего, при подкислении раствора до указанных значений кислотности

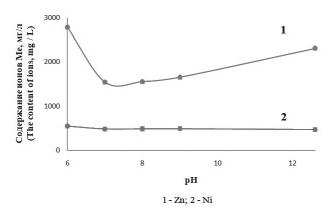


Рис. 1. Зависимость остаточного содержания цинка и никеля от pH Fig.1. The dependence of the residual content of zinc and nickel on pH Исходные параметры: $C_{z_{n2+}} = 2800 \text{ мг/л; } C_{Ni2+} = 550 \text{ мг/л; } pH = 12,5$

происходит разрушение цинкатного комплекса с образованием гидроксида цинка, выпадающего в осадок:

 $[{\rm Zn}({\rm OH})_4]^{2-}+{\rm H}_2{\rm SO}_4={\rm Zn}({\rm OH})_2\downarrow+{\rm SO}_4^{2-}+{\rm 2H}_2{\rm O}$ Дальнейшее подкисление раствора до рH = 6приводит к возрастанию концентрацииионов цинка в растворе, что является следствием растворениявыпавшего осадка гидроксида цинка в кислой среде. Таким образом, за счет снижения рНот 12,5 до 8,0-9,0 можно уменьшить концентрацию ионов цинка с 2800 до 1600 мг/л. Концентрация никеля в растворе при этом практически не изменяется. Этот факт подтверждает предположение о том, что никель в растворе находится в прочном аминном комплексе.

Была исследована возможность электрохимической очистки сточной воды электроосаждением цинка и никеля на катоде [9-11].

Исследования показали, что оптимальными параметрами электролиза являются: напряжение - 4 В и продолжительность процесса - 16 ч. Электролиз проводили в потенциостатическом режиме, межэлектродное расстояние составляло 25 мм. В этих условиях в результате электролиза с катодом из УВМ концентрация цинка в сточной

воде снизилась примерно в 7, а никеля — в 1,5 раза. При использовании в качестве катодного материала меднёный УВМ концентрацию ионов цинка удалось снизить в 15, а никеля в 2 раза.

Таким образом, электролиз не позволил достичь требуемых остаточных концентраций тяжелых металлов в сточной воде и с учетом его трудоемкости и затратности в данном случае не представляется целесообразным.

Эффективным методом очистки сточных вод при высоких концентрациях загрязняющих веществ являются реагентные методы выделения загрязняющих веществ или осадков [12 - 16].

Для удаления ионов цинка из сточной воды была предпринята попытка осаждения ионов металлов обработкой растворимыми неорганическими сульфидами (НС). Следует отметить, что перед электролизом рН сточной воды доводился до значений 8,0-9,0 с последующей фильтрацией. На рис. 2 представлен график, отражающий зависимость остаточной концентрации тяжёлых металлов в сточной воде от количества, добавленного в нее НС.

В ходе данного эксперимента было определено, что 50%-ный мольный избыток осадителя по отношению к цинку (при отношении количества молей НС к количеству молей цинка и никеля, равном 1,11) приводит к удалению ионов цинка из раствора до остаточной концентрации 0,1 мг/л. Как было установлено, обработка НС не позволяет извлечь из раствора ионы никеля, связанные в прочные аминокомплексы. Как видно из приведенного рисунка (рис. 2), содержание ионов никеля в растворе практически не изменяется в результате такой обработки.

После реагентной очистки сточной воды от ионов Zn²⁺ была предпринята попытка извлечения ионов Ni²⁺, как более дорогостоящего компонента, электроосаждением с целью дальнейшей рекуперации. В качестве катодов использовали меднённый УВМ, а также меднённый высокопористый ячеистый материал из пенополиуретана, облада-

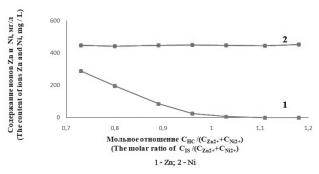


Рис. 2. Мольное отношение HC и ионов цинка и никеля **Fig.2.** The molar ratio of IS and zinc and nickel ions Исходные параметры: $C_{Zn2+} = 1600 \text{ мг/л}; C_{Ni2+} = 500 \text{ мг/л}; pH = 8,5$

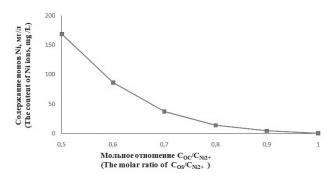


Рис. 3. Мольное отношение ОС и ионов никеля **Fig.3.** The molar ratio of OS to nickel ions Исходные параметры: $C_{7n2+} = 0.1 \text{ мг/л}; C_{Ni2+} = 450 \text{ мг/л}; pH = 9$

ющий гораздо меньшим по сравнению с УВМ гидродинамическим сопротивлением [17]. Установлено, что максимальная степень извлечения никеля в первом случае составляет 70, а во втором — 50%. С учетом полученных результатов, а также трудоемкости и затратности электрохимического метода его применение в данном случае также представляется нецелесообразным.

Далее была исследована возможность извлечения ионов никеля из раствора с помощью органического сульфида (ОС) из класса тиокарбаматов.

В сточную воду, очищенную от ионов цинка, был введён ОС в стехиометрическом соотношении относительно ионов никеля, что привело к снижению концентрации ионов никеля с 450 до 170 мг/л (рис. 3). Далее количество вводимого осадителя (ОС) увеличивалось и исследовалось остаточное содержание ионов никеля в сточной воде в зависимости от указанного мольного соотношения (рис.3).

Как видно из приведенного рисунка (рис. 3), полное удаление никеля из сточной воды происходит при мольном отношении ${\rm COC/C_{Ni2+}}=1:1.$

Таким образом, был разработан способ очистки сточной воды ванны улавливания после стадии электроосаждения сплава цинк-никель от ионов цинка и никеля, включающий 3 последовательные стадии (рис. 4).

Для удаления образующихся осадков между стадиями следует осуществлять фильтрацию. Дальнейшее обезвреживание избытка осадителя проводят с использованием окислителей.

Разработанный способ очистки обеспечивает требуемую степень извлечения ионов цинка и никеля и не требует значительной модернизации существующих очистных сооружений.



*Е – эффективность извлечения ионов тяжёлых металлов

Рис. 4. Схема очистки сточной воды от цинка и никеля Fig.4. Zinc and nickel wastewater treatment scheme

Литература

- 1. Соколов Э.М., Панарин В.М., Рылеева В.М. Антропогенное загрязнение окружающей среды тяжёлыми металлами // Экология и промышленность России. 2008. № 11. С. 4 6.
- 2. Постановление Правительства РФ от 29 июля 2013 г. № 644 "Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации".
- 3. Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Пуровская О.Г. Особенности электрохимического осаждения покрытий цинк никель из щелочных растворов // Вестник БГУ. Сер. 2. 2008. № 1.С. 13-18.
- 4. V.D. Schröder, J. Weckenmann, M. Sörensen, Costs of Effluent Treatment from a Zinc-Nickel Plating Line Operating at Hella KGaAHueck& Co // Galvanotechnik.2004.№ 8. P. 2004-2007.

References

- 1. Sokolov E.M., Panarin V.M., Ryleeva V.M. Anthropogenic environmental pollution by heavy metals. *Ecology and Industry of Russia*, 2008, no. 11, pp. 4-6.
- 2. Decree of the Government of the Russian Federation of July 29, 2013, no. 644 "On approval of the Rules for cold water supply and sanitation and on amendments to some acts of the Government of the Russian Federation." (in Russ).
- 3. Tsybulskaya L.S., Gaevskaya T.V., Purovskaya O.G. Features of electro-chemical deposition of zinc-nickel coatings from alkaline solutions. *Bulletin of BSU*. Ser. 2, 2008, no. 1, pp. 13 18.
- 4. Schröder V.D., Weckenmann J., Sörensen M. Costs of Effluent Treatment from a Zinc-Nickel Plating Line Operating at Hella KGaA Hueck & Co. *Galvanotechnik*, 2004, no. 8, pp. 2004–2007.

- 5.Колесников А.В., Крючкова Л.А., Кисиленко П.Н., Колесников В.А. Электрофлотационное извлечение ионов металлов, находящихся в составе многокомпонентных систем, из сточных вод гальванического производства // Гальванотехника и обработка поверхности. 2015.Т. 23, \mathbb{N}_2 2. С. 43–50.
- 6. Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. Церийсодержащий раствор для бесхроматной пассивации цинковых покрытий // Коррозия: материалы, защита. 2018. № 4. С. 27-33.
- 7. Рахметулина Л.А., Гоц И.Ю., Закирова С.М. Влияние предварительной обработки поверхности углеродного волокна на скорость металлизации при химическом меднении с последующим электрохимическим осаждением на композитную основу // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15, № 15. С. 145 148.
- 8. Гимаева А.Р., Валинурова Э.Р., Игдавлетова Д.К., Кудашева Ф.Х. Сорбция ионов тяжелых металлов из воды активированными углеродными адсорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11, № 3. С. 350 356.
- 9. Priya P.G., BashaA.C., Ramamurthi V., Begum S.N. Recovery and reuse of Ni(II) from rinsewater of electroplating industries // Hazard Mater. 2009. V.163, P. 899–909.
- 10. Revathi M., Saravanan M., Chiya A.B., Velan M. Removal of copper, nickel, and zinc ions from electroplating rinse water // Clean Soil Air Water. 2012. V. 40. P. 66–79.
- 11. Хенце М., Армоэс П., Ля-Кур-Янсен Й., Арван Э. Очистка сточных вод: пер. с англ. - М.: Мир. – 2006. – 480 с.
- 12. Bagal M.V., Gogate P.R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review // Ultrasonics Sonochemistry. 2014. V. 21, \mathbb{N}_2 1. P. 1 14.
- 13. Fu F., Xie L., Tang B., Wang Q., Jiang S. Application of a novel strategy—Advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater // Chemical Engineering Journal. 2012. V. 189-190. P. 283-287.
- 14. Duru İ., Ege D., Kamali A.R. Graphene oxides for removal of heavy and precious metals from wastewater // Journal of Materials Science. 2016. V. 51,№ 13. P. 6097–6116.
- 15. Arbabi M., Golshani N. Removal of copper ions Cu (II) from industrial wastewater // International Journal of Epidemiologic Research. 2016. V.3, \mathbb{N} 3.P. 283-293.

- 5. Kolesnikov A.V., Kryuchkova L.A., Kisilenko P.N., Kolesnikov V.A. Electroflotation extraction of metal ions that are part of multicomponent systems from wastewater of galvanic production. Galvanotekhnika I Obrabotka Poverkhnosti Electroplating and surface treatment, 2015, vol. 23, no. 2, pp. 43-50.
- 6. Zheludkova E.A., Abrashov A.A., Grigoryan N.S., Asnis N.A., Vagramyan T.A. Cerium-containing solution for the chromate-free passivation of zinc coat-ings. *Corrosion: materials, protection*, 2018, no. 4, pp. 27-33.
- 7. Rakhmetulina L.A., Gotz I.Yu., Zakirova S.M. Effect of carbon fiber surface pretreatment on metallization rate during chemical copper plating followed by electrochemical deposition on a composite base. *Bulletin of Kazan Technological University*, 2012, vol. 15, no. 15, pp. 145 148.
- 8. Gimaeva A.R., Valinurova E.R., Igdavletova D.K., Kudasheva F.Kh. Sorption of heavy metal ions from water by activated carbon adsorbents. *Sorption and chromatographic processes*, 2011, vol. 11, no. 3, pp. 350 356.
- 9. Priya P.G., Basha A.C., Ramamurthi V., Begum S.N. Recovery and reuse of Ni(II) from rinsewater of electroplating industries. *J Hazard Mater.*, 2009, vol. 163, pp. 899–909.
- 10. Revathi M., Saravanan M., Chiya A.B., Velan M. Removal of copper, nickel, and zinc ions from electroplating rinse water. *Clean Soil Air Water*, 2012, vol. 40, pp. 66–79.
- 11. Hentze M., Armoes P., La-Kur-Jansen J., Arvan E. *Wastewater treatment*: trans. from English. Moscow, Mir, 2006. 480 p.
- 12. Bagal M.V., Gogate P.R. Wastewater treatment using hybrid treatment schemes based on cavitation and Fenton chemistry: A review. $Ultrasonics\ Sonochemistry$, 2014, vol. 21, no. 1, pp. 1 14.
- 13. Fu F., Xie L., Tang B., Wang Q., Jiang S. Application of a novel strategy Advanced Fenton-chemical precipitation to the treatment of strong stability chelated heavy metal containing wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 2012, vol. 189-190, pp. 283-287.
- 14. Duru İ., Ege D., Kamali A.R. Graphene oxides for removal of heavy and precious metals from wastewater. *Journal of Materials Science*, 2016, vol. 51, no. 13, pp. 6097–6116.
- 15. Arbabi M., Golshani N. Removal of copper ions Cu (II) from industrial wastewater. International *Journal of Epidemiologic Research*, 2016, vol. 3, no. 3, pp. 283–293.
- 16. Wang Z., Ye G.X., Yang Y.P. Low-concentration electroplating wastewater treatment by heavy

16. Wang Z., Ye G.X., Yang Y.P. Low-concentration electroplating wastewater treatment by heavy metal chelator // Journal of Zhejiang University (Science Edition). 2010. V.37,№6.P. 665-669.

17. Colombo P., Degischer H.P. Highly porous metals and ceramics // Materials Science and Technology. 2010. V. 26, \mathbb{N} 10. P. 1145–1158.

metal chelator. *Journal of Zhejiang University* (Science Edition), 2010, vol. 37, no. 6, pp. 665-669. 17. Colombo P., Degischer H.P. Highly porous metals and ceramics. *Materials Science and Technology*, 2010, vol. 26, no. 10, pp. 1145-1158.

Сведения об авторах

Адудин Игорь Александрович, аспирант, E-mail: iadudin@bk.ru

Солопчук Мария Сергеевна, студентка

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

Серов Александр Николаевич, к.х.н., ассистент, E-mail: serov@muctr.ru

Аснис Наум Аронович, к.т.н., ведущий инженер, F-mail:asnis@muctr.ru

Ваграмян Тигран Ашотович, профессор, д.т.н., РХТУ им. Д.И. Менделеева, тел. 8(499)978-95-42, E-mail: vagramyan@muctr.ru

Adudin Igor, postgraduate, E-mail: iadudin@bk.ru

Solopchuk Mariya, student

Information about authors

Grigoryan Nelya, Associate Professor, Cand. Sci. (Chem.), E-mail: ngrig108@mail.ru

Serov Alexander, Assistant, Cand. Sci. (Chem.), E-mail: serov@muctr.ru

Asnis Naum, Lead Engineer, Cand. Sci. (Eng.), Email: asnis@muctr.ru

Vagramyan Tigran, professor, Dr.Sci. (Eng.), tel. 8(499)978-95-42, E-mail: vagramyan@muctr.ru

Для цитирования

И.А. Адудин, М.С. Солопчук, Н.С. Григорян, А.Н. Серов, Н.А. Аснис, Т.А. Ваграмян. Обезвреживание сточных вод ванны улавливания процесса электроосаждения сплава цинк-никель // Гальванотехника и обработка поверхности. 2020. Т. 28, № 3. С. 57-62. DOI: 10.47188/0869-5326 2020 28 3 57

For citation

I.A. Adudin, M.S. Solopchuk, N.S. Grigoryan, A.N. Serov, N.A. Asnis, T.A. Vagramyan. Decontamination of waste water in adrag-out recovery bath of zinc-nickel alloy electrodeposition. *Galvanotekhnika I obrabotka poverkhnosti*, 2020, vol. 28, no. 3, pp. 57-62. DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_3_57

Уважаемые коллеги!

Приглашаем Вас принять участие в работе VIII Международной научной конференции «Новые функциональные материалы и высокие технологии» («NFMHT-2020», http://nfmht.isc-ras.ru/).

Конференция будет проходить в г. Тиват, Черногория с 21 по 25 сентября 2020 года. На предстоящей конференции планируется заслушать пленарные и устные доклады, посвященные обзору современного состояния исследований и достижений в области создания новых функциональных материалов, вопросов связанных с решением экологических проблем, использованию информационных и коммуникационных технологий в образовании и науке. Цель проведения настоящей конференции - предоставить возможность российским и зарубежным ученым обсудить современные достижения в области применения высоких технологий для создания новых функциональных материалов.

II Конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического

и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.-корр. Ю.М. Полукарова Москва, 15-16 октября 2020 г.



Уважаемые коллеги!

Оргкомитет II Конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и хими-ко-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», посвященной памяти выдающегося ученого в области электрохимии и защиты от коррозии металлов и сплавов члена-корреспондента РАН Ю.М. Полукарова, приглашает Вас и Ваших коллег принять участие в работе Конференции, которая будет проходить 15-16



октября 2020 г. в Москве на базе Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН. На конференции планируется работа следующих секций.

- 1. Фундаментальные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов.
- 2. Прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов.
 - 3. Защита металлов и обработка поверхности.
 - 4. Современные электрохимические процессы и технологии.

Научная программа Конференции будет включать пленарные, ключевые и устные доклады.

Официальный язык Конференции — русский. Желающим выступить на английском языке оргкомитет предоставит переводчика. По итогам конференции будет издан Сборник тезисов. Материалы конференции также будут размещены на сайте РИНЦ (www.elibrary.ru). Кроме того, авторам докладов по решению Программного комитета будет предложена публикация расширенных материалов докладов в журналах: "Физикохимия поверхности и защита материалов" (WoS), "Коррозия: материалы защита" (РИНЦ, ВАК), "Практика противокоррозионной защиты" (РИНЦ, ВАК), "Гальванотехника и обработка поверхности" (РИНЦ, ВАК). С более подробной информацией о Конференции Вы можете ознакомиться на официальном сайте www.polukarov.lsps.ru, где уже открыта регистрация участников.

Планируемый организационный взнос для участников Конференции составит 2000 руб. и 1000 руб. для аспирантов и студентов. В случае получения поддержки Конференции от Минобрнауки или РФФИ Оргкомитет может пересмотреть размер Оргвзноса.

В этом году наша Конференция проводится как сателлитная конференция 11 Фрумкинского симпозиума, который пройдет в Москве 19-23 октября 2020 г. Официальный язык Симпозиума — английский. Участники нашей Конференции автоматически становятся также заочными участниками Фрумкинского симпозиума, а их тезисы будут опубликованы в сборнике материалов Фрумкинского симпозиума. Для очного участия во Фрумкинском симпозиуме необходимо подать заявку на участие на сайте www. frumkinsymp.ru и оплатить разницу в оргвзносах (200 евро - 2000 руб. для обычных участников и 100 евро - 1000 руб. для молодых ученых). Кроме того, возможно участие только во Фрумкинском симпозиуме.

Крайний срок подачи тезисов докладов для включения в Сборник нашей Конференции — 07 сентября 2020 г.

Поскольку сборник тезисов Фрумкинского симпозиума публикуется на английском языке, то участники нашей Конференции могут:

- представить тезисы на русском и английском языке;
- представить тезисы на русском языке и приложить имена авторов и их аффилиации на английском языке:
 - представить тезисы только на русском языке.

В последних двух случаях тезисы будут переведены на английский язык для публикации в сборнике Фрумкинского симпозиума оргкомитетом конференции. Шаблоны тезисов размещены на сайте конференции.

Ждем Вас в Москве!



Лефортовский пер. 8, стр.1

ОБЩЕРОССИЙСКАЯ ОБЩЕСТВЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ

РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

D. MENDELEYEV CHEMICAL SOCIETY of RUSSIA

Tел., факс: +7 (495) 210-89-13, e-mail: ruchs@mail.ru, http//www.chemsoc.ru

№ 1003-1-АЦ от «10» марта 2020г.

Глубокоуважаемые коллеги!

Приглашаем Вас и сотрудников вашей организации принять участие в работе ежегодной международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева: «ТРАНСФОРМАЦИЯ ТРАДИЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ».

Организаторы конференции: Российское и Московское химическое общество им. Д.И. Менделеева, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, ООО «МВК», ООО «Гальванотех».

Конференция состоится в Москве **27–28 октября 2020** во время проведения **Международной выставки** материалов и оборудования для обработки поверхности, нанесения покрытий и гальванических производств 27 – 29 октября **2020** г в Крокус Экспо.

На конференции планируется обсудить научные основы методов интенсификации и модернизации электрохимической и химической обработки поверхности с целью разработки инновационных технологий нанесения широкого спектра покрытий для современных отраслей экономики, а также минимизации воздействия на окружающую среду.

В рамках конференции планируется рассмотреть ключевые вопросы ресурсосбережения и энергоэффективности с целью выбора приоритетных направлений исследований, путей реализации имеющихся разработок в промышленности. Будет уделено внимание разработке нанотехнологических процессов, как направлению, открывающему широкие возможности для создания ресурсоэнергосберегающих технологий новых материалов, продуктов, покрытий с уникальными свойствами.

Формат этой конференции и выставки позволит компаниям, университетам и институтам в устных докладах и рекламных материалах донести до широкого круга участников свои инновационные разработки, миссию компаний и решаемые задачи. Сборник тезисов докладов представлен в e-library, а публикации индексируются в РИНЦ.

Правила оформления тезисов размещены на сайте: http://www.chemsoc.ru

С уважением, президент РХО им. Д. И. Менделеева, председатель оргкомитета

академик А. Ю. Цивадзе

исполнительный директор РХО им. Д. И. Менделеева, зам. председателя оргкомитета

профессор Е. Г. Винокуров

Правила оформления тезисов

- 1. Тезисы докладов объемом 2-3 страницы представляются только в электронном виде в текстовом редакторе Word 97/2003 for Windows, расширение *.rtf, *.doc, шрифт Times New Roman, 14 кегль, поля со всех сторон 25 мм, абзац 1,25 см, через 1 интервал. Правила оформления тезисов размещены на сайте: http://www.chemsoc.ru
- - б). Название доклада печатается ЗАГЛАВНЫМИ буквами жирным шрифтом (по центру).
- в). **Инициалы, фамилии** авторов печатаются жирным шрифтом (по центру), звездочкой (*) отмечают автора для контактов;
- г). Далее печатается *курсивом* наименование организации, полный почтовый адрес, телефон, факс, e-mail (по центру).
 - д). Текст печатаются обычным шрифтом (по ширине, без переносов);

Позиции б), в), г) и текст отделяются друг от друга пустой строкой.

- е). Графические объекты (фотографии, графики, рисунки, химические формулы) приводятся вставкой в формате рисунка в черно-белом варианте. Рисунки располагаются по центру страницы. Подпись (если она есть) приводится под рисунком (размер шрифта 12 пт., выравнивание по ширине страницы). Размер химических символов должен быть не меньше шрифта 12 пт.
- ж). Таблицы располагаются по центру страницы. Размер шрифта данных, представленных в таблицах должен быть не менее 12 пт. Подписи к таблицам (если они есть) располагаются сверху таблицы (размер шрифта 12 пт., выравнивание по ширине страницы).
- 3. Авторы несут ответственность за возможность опубликования материалов в открытой печати.
- 4. **Тезисы, заявка на участие** в конференции и **копия квитанции** (или платежного поручения) об оплате в электронном виде **должны поступить** в Оргкомитет по электронной почте (<u>ruchs@mail.ru</u>) **не позднее 10 сентября 2020 года**. Тезисы докладов, переданные факсом, не принимаются.
- 5. Сборник тезисов докладов будет издан к началу работы Конференции и затем представлен в РИНЦ. Оплата публикации тезисов до 10 сентября 2020 г.

Организационный взнос

- для участия в конференции составляет **2400** рублей (в графе назначение платежа написать: «За публикацию тезисов, включая НДС-20%»).
- для публикации рекламных материалов в сборнике тезисов докладов от **7200** рублей (в графе назначение платежа написать: «*Публикация рекламных материалов, включая НДС-20*%»);

Оплата производится перечислением на расчетный счет РХО им. Д. И. Менделеева. Организационный взнос включает: участие в конференции, сборник тезисов докладов.

Копия квитанции (или платежного поручения) об оплате вместе с тезисами докладов в электронном виде должны поступить в Оргкомитет по электронной почте (<u>ruchs@mail.ru</u>) не позднее 10 сентября 2020 года. <u>По вопросам оплаты оргвзноса и тезисов обращаться:</u> РХО им. Д. И. Менделеева,

e-mail: ruchs@mail.ru (предпочтительно). Тел./факс: (916) 333-18-16.

Платежные реквизиты:

РХО им. Д. И. Менделеева; ИНН 7701009741, КПП 770101001, ОКАТО 45286555000 номер счета получателя платежа 40703810538000007830, Московский банк ПАО Сбербанк 9038/01771 кор/сч 30101810400000000225, р/сч. 30301810800006003800 БИК 044525225

МОСКОВСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА

Главному инженеру предприятия

Приглашаем Вас принять участие в работе курсов повышения квалификации

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ГАЛЬВАНО - ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Курсы проводятся высококвалифицированными специалистами по двум направлениям.

Основное содержание программ:

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

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

Современные технологии и оборудование отечественных и зарубежных производителей.

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

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

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

Мастер-класс: обучение работе на ячейке Хулла.

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

Курсы повышения квалификации специалистов в области аналитического контроля.

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

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

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

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

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

Слушателям выдаются государственные свидетельства о повышении квалификации

СРОКИ ПРОВЕДЕНИЯ И УСЛОВИЯ УЧАСТИЯ В 2020 ГОДУ

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

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.
Группа № 64 (КГ - 64)	12 октября — 21 октября*	40300 - 00
Группа № 65 (КГ - 65)	16 ноября — 20 ноября	33700 - 00

^{*}Посещение 17-й Международной выставки технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий «ExpoCoating Moscow 2020»

Курсы: «Аналитический контроль в гальваническом производстве»

Группа (шифр)	Дата проведения	Стоимость, руб.		
Группа № 26 (АКГ - 26)	26 октября – 30 октября	33500 - 00		

^{**} Посещение 18-ой международной выставки лабораторного оборудования и химических реактивов «Аналитика Экспо 2020»

Стоимость обучения НДС не облагается. Оплата перечислением.

Регистрация слушателей день начала курсов с 10-00 до 11-00 часов в МХО им. Д.И. Менделеева по адресу: Москва, Колокольников переулок, д. 17.

Проезд: м. «Сухаревская» и далее пешком по ул. Сретенка в сторону центра до Колокольни-кова переулка.

Участникам курсов бронируются места:

- в гостинице «Вега» (Измайловский гостиничный комплекс). Проезд: м. «Партизанская». Поселение в гостиницу в комнате 414 корпуса «Вега» (4 этаж). Стоимость одного места проживания составит 2000 – 4000 руб. в сутки.

Платежные реквизиты МОО МХО им. Д. И. Менделеева: ИНН 7710056339, р/сч. 4070381030000000000 Банк ВТБ (ПАО), г. Москва Кор/сч. 3010181070000000187, БИК 044525187, КПП 770201001

В графе «назначение платежа» следует указать соответствующий <u>шифр.</u>

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: mosmxo@yandex.ru http://www.mmxo.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, No. 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., Фадина 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, №. 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. — 2e изд. — M. : Проспект, 2006. — C. 305—412.

Философия культуры и философия науки: проблемы и гипотезы: межвуз. сб. науч. тр. / Сарат. гос. ун-т; [под ред. С. Ф. Мартыновича]. Саратов: Изд-во Сарат. 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., Невмятуллина 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?nomer=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 doublespaced 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, Duscussion, 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 blackandwhite 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.

Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» К сведению подписчиков!

Подписка на журнал производится через местные почтовые отделения.

Журнал включен в Объединенный каталог «Пресса России» 2020/1; каталог стран СНГ 2020/1; Каталог Украины 2020/1; адресный каталог «Библиотечный каталог» 2020/1.

Агентство АРЗИ. Индекс 87867.

В редакции также можно приобрести:

Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности" и книги	
2019 год (4 номера)	
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
Фосфатирование. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Григорян Н.С., и др.	
Цинкование. Техника и технология. Окулов В.В. (Электронная версия)	
Электролитическое хромирование. Солодкова Л.Н., Кудрявцев В.Н.	
Организация гальванического производства. Оборудование, расчет производства, нормирование. Виноградов С.С. Электронная версия.	
Экологически безопасное гальваническое производство. (Изд. 2-е, дополн. и перераб.) Виноградов С.С. Электронная версия.	
Промывные операции в гальваническом производстве. Виноградов С.С. Электронная версия.	
Никелирование. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н.	
Оксидирование алюминия и его сплавов. Скопинцев В.Д.	

Все цены включают стоимость пересылки; НДС не облагается. ООО "Гальванотех находится с 01.01.08 УСНО, № 107412 A 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 30101810400000000225
ИНН 7708253114; КПП 770801001	P/c	40702810738000034332
ООО «Гальванотех»		
Получатель		

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. 45)

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. 55)

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

Гальванические технологии (стр. 54)

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

ООО "ГРАНИТ-М" (стр. 56)

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. с2)

150007, г. Ярославль, ул. Университетская д.21;тел (4852)741-121, 741-567;E-mail: commerce@navicom.yar.ru;www.navicom.yar.ru

РТС Инжиниринг (стр. с3)

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

Компания "СОНИС" (стр. 51)

108841, г. Троицк, ул. Полковника Курочкина, 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

"Предприятие "РАДАН" ООО (стр. 46)

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

ООО ПК "НПП СЭМ.М" (стр. 47)

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 ГАЛЬВАНОТЕХ-НИКА им. С.И. Лившица (стр. 53)

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://тагат.pф; http://www.tagat.ru

ООО "ХИМСИНТЕЗ" (стр. 52)

606008, г. Дзержинск Нижегородской обл., а/я 175; тел/факс: (8313) 25-23-46, +7(951)902-91-65;e-mail: chimsn@kis.ru

НПП "ЭКОМЕТ" (стр. 50)

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

KOPИAH - 3 (стр. 57)

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: Ins42@bk.ru; gtech@muctr.ru

АО "ХИМСНАБ" (стр. 49)

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

ТД "Элма" (стр. 54)

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

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

·	Отпечатано в типографии ООО «АльфаСтайлС» 107023, г. Москва, ул. Электрозаводская, дом 21, этаж 3, помещение СХІХ, комната 157,160
	помещение СХГА, комната 137,160







- ✓ 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





ExpoCoating Moscow

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

27-29 октября 2020

Москва, Крокус Экспо



















Организатор— компания MVK Офис в Санкт-Петербурге



Запросите условия участия: