

ООО «Примэкспо» (ITE Group Plc)  
Российское и Московское химические общества  
им. Д. И. Менделеева  
Российский химико-технологический университет  
им. Д. И. Менделеева  
Секция «Электрохимия» научного совета по физической химии  
Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности»



Специализированная экспозиция и конференция

**ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ**  
**Последние достижения в технологиях,**  
**экологии и оборудовании**

17-19 февраля 2015 г.

Москва  
МВЦ «КрокусЭкспо»

Москва  
2015

УДК 621.357:504  
ББК 34.663:28.081  
П48

**П48 Специализированная экспозиция и конференция**  
«Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании»: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2015. – 120 с.

ISBN

Сборник содержит тезисы докладов, в которых рассматриваются экономические, экологические и технологические аспекты совершенствования гальванического производства и обработки поверхности, позволяющие повысить качество и конкурентоспособность выпускаемой продукции. В тезисах также приведены материалы современных научных, технологических, опытно-конструкторских и производственных разработок в области нанесения износостойких, твёрдых и коррозионностойких покрытий и экологических проблем гальванических производств.

Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников различных отраслей науки и техники, специализирующихся в области покрытий и технологии обработки поверхности.

УДК 621.357:504  
ББК 34.663:28.081

ISBN

© РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2015  
© ООО «Примэкспо»  
(ITE Group Plc), 2015

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Абрамов А.М., Рогожин В.В.</b> Химическое осаждение покрытий никель-фосфор легированных бромом	7
<b>Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Жиленко Д.Ю.</b> Конверсионные оксидтитановые нанопокрывтия	9
<b>Акимова Е.Ф.</b> Требования к подготовке поверхности черных и цветных металлов перед окрашиванием. Контроль качества подготовки поверхности	11
<b>Архипов Е.А., Скопинцев Д.В., Смирнов К.Н.</b> Новые импортозамещающие технологии	13
<b>Архипов Е.А., Смирнов К.Н.</b> Иммерсионное золочение для ENIG-процесса	16
<b>Бородулин А.А.</b> Проектирование экономичных гальванических линий	19
<b>Бочаров В.А.</b> ГАЛЬВАНОЛ – долговременная защита металлоконструкций от коррозии	20
<b>Будиловский Ю., Ещенко Л., Семенов П. В.</b> Технология глубокой очистки стоков и утилизации отходов	23
<b>Ветлугин Н.А., Графов О.Ю., Поляков Н.А.</b> Электроосаждение хромовых покрытий из сульфатно-оксалатного раствора Cr(III) с добавкой капролактама	25
<b>Вечерский И.В.</b> Антикоррозионные добавки ANTICOR\FERROCOR компании ADDAPT (Нидерланды)	26
<b>Гаврилин Г.О., Смирнов К.Н.</b> Разработка технологического процесса химического осаждения сплава никель-фосфор	27
<b>Гаврилин Г.О., Смирнов К.Н.</b> Оригинальная конструкция ванны для химического никелирования	29
<b>Галкин М.Л., Генель Л.С.</b> Влияние микроорганизмов на коррозионные и теплообменные процессы во вторичном контуре систем холодоснабжения	31
<b>Горелов С.М., Цупак Т.Е., Винокуров Е.Г.</b> Электроосаждение композиционного покрытия никель – наноразмерный диоксид циркония	33

<b>Григорьева А.Н.</b> Аспекты подбора насосного оборудования при организации струйной подготовки поверхности	35
<b>Железнов Е.В., Смирнов К.Н., Кудрявцев В.Н.</b> Электроосаждение высокотвердых композиционных хромо-вых покрытий из электролитов, содержащих частицы вюр-цитоподобного нитрида бора	37
<b>Ильин В. И.</b> Разработка типовых технологических решений по очистке сточных вод гальванического производства на основе электрофлотации	39
<b>Ильин В. И., Колесников В. А., Кисиленко П. Н., Перфильева А. В.</b> Инновационные разработки в области очистки сточных вод галь-ванического производства	40
<b>Ильин В. И., Бродский В. А., Горбунова И. Ю.</b> Подходы к разработке технологических решений по утилизации металлсодержащих отходов	42
<b>Квасников М.Ю., Романова О.А., Уткина И.Ф., Смирнов К.Н., Точилкина Е. О.</b> Никель-полимерные покрытия, получаемые совместным электроосаждением на катоде из общего раствора полимер-ных электролитов и солей никеля	44
<b>Колесников А.В., Капустин Ю.И., Исаев М.К.</b> Установление физико-химических характеристик полученных композиционных оксидных слоёв керамических электродов $RuO_2-TiO_2/Ti$ и $IrO_2-RuO_2-TiO_2/Ti$	46
<b>Колесников В. А., Ильин В. И., Губин А. Ф.</b> Организация водооборота в гальваническом производстве	48
<b>Коротков В.В.</b> Применение алюминиевых анодов при железнении	50
<b>Ильин В.И., Кисиленко П.Н., Колесников В.А.</b> Инновационные решения в области разработки систем очистки сточных вод гальванических производств	52
<b>Кравченко Д.В., Архипов Е.А., Смирнов К.Н.</b> Кроющая способность сульфатно-аммонийного электролита кадмирования с диспергатором НФ-М и добавкой ЦКН-04	55
<b>Кругликов С.С.</b> Пути снижения затрат на экологические мероприятия в гальваническом производстве	57
<b>Кушнер Л.К., Хмыль А.А., Дежкунов Н.В.</b> Электроосаждение нанокomпозиционных покрытий на осно-ве никеля	58

<b>Ланин В.Л., Хмыль А.А., Василец В.К.</b> Контроль паяемости функциональных покрытий методом оценки силы смачивания	60
<b>Мазур В. А.</b> Организация современных производств гальвано-химических покрытий с очистными сооружениями	62
<b>Моисеев Д.Н., Черткова Т.Б.</b> Химическое полирование, как способ устранения избыточной пассивации поверхности волноводов, изготовленных методами электроэрозионной обработки, на примере стали марки 36Н	65
<b>Паутов Д.В., Ляхов Б.Ф., Поляков Н.А., Данилов А.И., Ветлугин Н.А., Баев М.М.</b> Влияние примеси никеля и железа в сульфатно-оксалатном электролите Cr(III) на наводороживание получаемых покрытий и стальной основы	69
<b>Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е., Крутских В.М., Ляхов Б.Ф.</b> Наводороживание электроосажденных Ni-P покрытий	71
<b>Рубан Д.А.</b> Фильтровальные установки для гальванических производств	73
<b>Сабуров К.И., Шмид Ф.</b> Осадители ионов тяжелых металлов для очистки сточных вод гальванических производств	76
<b>Савченко Д.</b> Опыт применения инновационных технологий компании Chemetall в России	78
<b>Скопинцев В.Д., Архипов Е.А., Смирнов К.Н.</b> Высокоэффективный процесс химического никелирования	80
<b>Смирнов К.Н., Кувшинов В.В., Архипов Е.А.</b> Гальванические покрытия в радиотехнике	83
<b>Тураев Д.Ю., Валеев А.С.</b> Исследование режимов импульсного электролиза для получения медных микропроводников	85
<b>Тураев Д.Ю.</b> Извлечение катионов меди методом мембранного электролиза из раствора на основе смеси азотной и плавиковой кислоты, предназначенного для осветления алюминиевых сплавов	87
<b>Тураев Д.Ю.</b> Итоги промышленной эксплуатации нерастворимого анода из PbO <sub>2</sub> /Ti и Pt/Nb в процессе очистки промывной воды в ванне улавливания от цианид-ионов и соединений Zn(II) и Cd(II)	89

<b>Тураев Д.Ю.</b> Исследование электрохимической стойкости нерастворимого анода из Pt/Ti в процессе очистки промывной воды в ванне улавливания после ванны никелирования	92
<b>Усачев И.Н.</b> Антикоррозионные системы защиты приливной электростанции на арктическом побережье России	94
<b>Фирсова Т.Д., Скопинцев В.Д.</b> Базальтовые волокна и ткани с металлическими покрытиями	97
<b>Фролова И.И., Соловьева Н.Д.</b> Интенсификация процесса никелирования путем применения импульсного и реверсивного режимов электролиза	99
<b>Харитоновна Т.А.</b> Современные технологии РРГв антикоррозионных покрытиях	101
<b>Хмыль А.А., Кузьмар И.И., Васильев В.Л., Кушнер Л.К.</b> Влияние нестационарных режимов электролиза на свойства композиционных никелевых покрытий, наносимых на диски алмазные режущие	102
<b>Целуйкин В.Н., Гасанова О.А., Целуйкина Г.В., Шаповалов Д.В.</b> Получение и свойства композиционных покрытий хром-углеродные нанотрубки	104
<b>Целуйкин В.Н., Василенко Е.А., Целуйкина Г.В., Корешкова А.А., Денисов В.А.</b> Электроосаждение и свойства многослойных покрытий	106
<b>Целуйкин В.Н., Корешкова А.А., Целуйкина Г.В., Неверная О.Г.</b> Получение и свойства композиционных покрытий цинк-углеродные нанотрубки	108
<b>Целуйкина Г.В., Сергин И.А., Целуйкин В.Н., Попова Н.Е.</b> Электроосаждение и свойства сплава железо-хром	110
<b>Ченцова Е.В., Сидоров А.С., Попова Н.Е.</b> Влияние режима электролиза и состава раствора на состав и свойства покрытий цинк-кобальт на стали	112
<b>Черепович Ф.Ф.</b> Форсунки и распылительные системы Lechler для струйной обработки поверхностей	114
<b>Черкасов Н.М., Гладких И.Ф., Даниленко Ю.В.</b> Антикоррозионная защита трубопроводов нового типа	115
<b>Шпекина В. И., Савельева Е. А., Коротков В. А.</b> Влияние ультразвука на начальные стадии электроосаждения диоксида свинца	117

## ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ФОСФОР ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ

<sup>1</sup> Абрамов А.М., <sup>2</sup> Рогожин В.В.

<sup>1</sup> ОАО «НПО «ЭРКОН» Россия, 603104, г.Нижний Новгород, ул. Нартова, д.6, тел. (831) 464-50-21, ф.439-61-41, e-mail: 1-first@list.ru

<sup>2</sup> Нижегородский государственный технический университет  
им. Р.Е. Алексеева.

Россия 603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24; (8312) 436-83-73 e-mail: tesma@mts-nn.ru

При введении в стандартные растворы химического никелирования некоторых борсодержащих добавок можно получать трех компонентные покрытия Ni-P-B с регулируемым содержанием бора. Такие покрытия совмещают в себе свойства как покрытий Ni-P, так и Ni-B. В отличие от традиционных сплавов Ni-P покрытия Ni-P-B становятся термостойкими в воздушной атмосфере при температуре более 400 °С, могут подвергаться пайке и сварке, сохраняя при этом традиционные свойства высокой твердости, износостойкости и коррозионной стойкости.

Для осаждения покрытий Ni-P-B можно использовать как традиционные слабокислые растворы химического никелирования (рН=4,0-4,5) так и слабощелочные (рН=8,0-8,9). Обычно в такие растворы вводят диметиламиноборан, который сам является сильным восстановителем, часто дестабилизирует сам раствор и не позволяет четко регулировать состав получаемого сплава. Более перспективным для этих целей является использование полиэдрических добавок типа  $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  и  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ , которые с успехом применяются в технологиях электроосаждения покрытий никель-бор. Область адсорбции таких добавок лежит в области компромиссных потенциалов химического никелирования, что позволяет внедрять бор в сплав Ni-P в значительных количествах.

При увеличении концентрации борсодержащих добавок в растворах химического никелирования процентное содержание бора в покрытии увеличивается практически линейно. При этом

содержание фосфора изменяется мало и составляет 5-7%. Содержание 0,4-0,5 % бора в покрытии достаточно для достижения термостойкости сплава и других функциональных свойств, характерных для сплавов Ni-B. Так исходная микротвердость сплавов Ni-P-B составляет 6,0-7,0 ГПа, против 4,0-4,5 ГПа у сплава Ni-P. Максимальная микротвёрдость покрытия 12 ГПа достигнута при температуре термообработки 400°C ( 1 час). Присутствие бора в покрытии Ni-P снижает внутренние напряжения сплава (в 5-7 раз) и величину микрошероховатости – средняя величина Rz меняется от 0.18 до 0.15 мкм. Последнее сказывается и на качестве ультразвуковой сварки. Усилие отрыва алюминиевой проволоки велико и достигает 9-11грамм.

Нужно учитывать, что введение борсодержащей добавки несколько снижает скорость химического никелирования (на 15-20%), не приводя к дестабилизации раствора, что обусловлено подавлением стадии окисления гипофосфита в процессе никелирования.

При использовании добавки полиэдрических боратов для осаждения трехкомпонентного сплава на алюминии удалось получить покрытие, обладающее хорошей адгезией. Также покрытие можно наносить на сталь, медь и другие основы.



## КОНВЕРСИОННЫЕ ОКСИДНОТИТАНОВЫЕ НАНОПОКРЫТИЯ

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Жиленко Д.Ю.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева 125047, Москва, Миусская пл., д. 9  
тел.(499)978-94-51; e-mail: abr-aleksey@yandex.ru*

Известными недостатками процессов фосфатирования являются их высокая энергоемкость, обусловленная высокими рабочими температурами процессов – 70-90 °С. Кроме того, реализация современных технологий кристаллического фосфатирования требует достаточно сложного оборудования, а сами процессы требуют жесткого контроля, поскольку свойства формирующихся покрытий сильно зависят от таких параметров, как свободная и общая кислотность, температура, концентрация ускорителей и др. Сточные воды процессов фосфатирования содержат ионы тяжелых металлов, фосфат-ионы, азотсодержащие органические и неорганические соединения в количествах, в десятки раз превышающих санитарные нормы, и, следовательно, требуют очистки их перед сбросом.

В последние годы в качестве альтернативы адгезионным фосфатным слоям в мировой практике окрашивания металлических поверхностей в ряде случаев предлагаются наноразмерные керамические оксидноциркониевые адгезионные покрытия. Преимуществами новых технологий является их меньшая энергоемкость и технологичность по сравнению с процессами фосфатирования. Рабочие растворы не требуют нагревания, не требуют строгого контроля параметров, просты в применении, образуют гораздо меньше шлама и более экологичны. В качестве еще более перспективной альтернативой адгезионным фосфатным слоям в литературе упоминаются наноразмерные оксидтитановые покрытия. В связи с изложенным разработка отечественной технологии нанесения конверсионных оксидтитановых покрытий является важной научно-прикладной задачей.

Исследована возможность формирования оксидтитановых покрытий из растворов на основе гексафтортитановой кислоты ( $H_2TiF_6$ ) с добавками ионов тяжелых металлов, таких никель, хром. которые, осаждаясь контактно или в виде соединений на поверхности стальной основы, инициируют формирование конверсионных оксидтитановых слоев. Установлено, что защитная способность покрытий за-

висят от концентрации гексафтортитановой кислоты ионов тяжелого металла. Определена область концентраций компонентов раствора, в которой удастся получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью. При концентрации гексафтортитановой кислоты 1,0-2,5 г/л защитная способность составляет 10-15 сек.

Исследования показали, что допустимые значения рН растворов находятся в интервале 4,5-5,5 единиц.

Защитная способность Пк возрастает в течение первых 2-3 минут процесса и затем стабилизируются. С учетом этого за технологический параметр было принято время процесса 3 мин.

Выявлено, что нагревание раствора до 40°C не приводит к существенным изменениям внешнего вида и защитной способности покрытий, а после 40 градусов начинается снижение защитной способности. Поэтому за рабочий диапазон был выбран интервал 18-25°C, и было отмечено, что разогрев раствора до 40 градусов (например, в летнее время) допускается.

Выявлено, что введение в раствор добавки ЦТ-1 в количестве до 0,2 г/л заметно повышает защитную способность покрытий. Положительных эффектов от введения в раствор других добавок не наблюдалось, более того в ряде случаев защитная способность снижалась, и ухудшался внешний вид покрытий.

Было установлено, что с ростом температуры сушки покрытий защитная способность возрастает: наибольшей защитной способностью (30 сек) обладают покрытия, высушенные при температуре 130-200°C.

Были проведены коррозионные испытания (ASTM B117) окрашенных полиэфирной порошковой краской стальных образцов с адгезионным оксиднотитановым покрытием в сравнении с фосфатными и кремнийорганическими адгезионными покрытиями.

Испытания показали, что по защитной способности требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП, удовлетворяют оксиднотитановые, покрытия термообработанные при температурах 200-350°C, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний.

В результате проделанной работы был разработан процесс нанесения наноразмерных оксиднотитановых покрытий под ЛКП из растворов на основе гексафтортитановой кислоты, удовлетворяющих требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП.

# **ТРЕБОВАНИЯ К ПОДГОТОВКЕ ПОВЕРХНОСТИ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕД ОКРАШИВАНИЕМ. КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ**

Акимова Е.Ф.

*ООО «НПО Лакокраспокрытие», 141371, г. Хотьково, Сергиево  
Посадский район, М.О., Художественный проезд, 2е, тел.+7 (495)  
9930000, факс +7(495) 7888608, secretariat@npolkp.ru*

Подготовка поверхности перед окрашиванием оказывает большое влияние на качество лакокрасочных покрытий, так как в значительной степени определяет такие свойства, как адгезия и коррозионная стойкость. Для того, чтобы применяемый лакокрасочный материал проявил все свои потребительские свойства, к подготовке поверхности предъявляются определенные технические требования. Эти требования изложены в двух основополагающих ГОСТах: для черных металлов 9.402-2004 и для цветных 9.301-86, а также в номативной документации (паспорта на лакокрасочные материалы, технологические инструкции на процессы подготовки поверхности).

Прежде всего специальные требования предъявляются к исходной поверхности металлов. Металлическая поверхность, подлежащая окраске не должна иметь заусенцев, острых кромок радиусом менее 2 мм (так как может возникнуть опасность непрокраса), сварочных брызг и других посторонних веществ. Ржавчина, окалина, соли, а также масла, СОЖ обязательно должны удаляться.

Подготовка поверхности может проводиться механическими (струйно-абразивная, гидроструйная, газопламенная и т.д) и химическими (водными растворами химикатов) методами. Выбор метода подготовки поверхности определяется состоянием поверхности, производительностью, условиями эксплуатации окрашенных изделий. На практике механические методы используют для подготовки поверхности с окалинной и ржавчиной, с толщиной металла не менее 2мм, а химические – для подготовки холоднокатаной стали, а также цветных металлов.

Метод механической очистки выбирается по ИСО 8504 в соответствии с требованиями на лакокрасочный материал и степень окисленности поверхности. Степени очистки с фотографиями поверхности приведены в Р ИСО 850. Шероховатость поверхности определяется классом л/к покрытия по ГОСТ 9.032. При необходимости контроль на загрязненность и наличие солей на поверхности определяют по ИСО 8502.

Для придания поверхности дополнительной коррозионной стойкости после очистки проводят специальную химическую подготовку поверхности: фосфатирование, хромирование, пассивирование, а также альтернативную обработку составами на основе соединений титана и циркония.

Для стальных и чугунных изделий, эксплуатируемых в жестких атмосферных условиях, необходимо применять кристаллическое цинк-фосфатирование. Основным требованием, предъявляемым к кристаллическим слоям, применяемым под окраску является маленький вес до  $4 \text{ г/м}^2$  и мелкокристаллическая структура.

Для мягких условий эксплуатации под окраску применяют аморфное или железофосфатирование. Масса фосфатного аморфного слоя составляет  $0,2-0,8 \text{ г/м}^2$ , толщина до  $1 \text{ Мкм}$ . Аморфное фосфатирование может также применяться для оцинкованной стали и алюминия.

Основным требованием к подготовке поверхности алюминия является обязательное удаление окисной пленки, имеющей плохую адгезию к лакокрасочным покрытиям. Для повышения коррозионной стойкости алюминиевой подложки вместо хроматной обработки используют не токсичные методы бесхроматной пассивации.

Горячеоцинкованная сталь, подлежащая окрашиванию, должна быть без узора кристаллизации или этот узор должен быть сглажен, т.е. пройти процесс дрессирования. Под химические способы подготовки поверхности пригодна только непассивированная оцинкованная сталь.

В процессе подготовки поверхности проводят контроль, как химических растворов, так и состояние поверхности. Методики контроля растворов просты и позволяют вести расчет для корректирования ванн в процессе выработки.

Особое внимание следует уделять стадии финальной промывки. Наличие остаточных химических продуктов или солей жесткости на поверхности изделий после стадии финальной промывки может привести к осмотическому вспучиванию краски, и преждевременному разрушению покрытия при эксплуатации. Поэтому предпочтительно последнюю промывку проводить полностью обессоленной водой.

Если подготовка поверхности состоит из нескольких операций, контроль при необходимости проводят после каждой операции. Поверхность контролируют по следующим основным показателям: степени обезжиривания, степени очистки от окалина и ржавчины, рН. При нанесении конверсионных слоев определяют массу покрытия на единицу площади поверхности, их коррозионную стойкость, размер кристаллов, наличие шлама на поверхности.

## **НОВЫЕ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ**

Архипов Е.А., Скопинцев Д.В., Смирнов К.Н.

*ООО ПК «НПП СЭМ.М», 127427 г. Москва, ул. Б.Марфинская, 1,  
корп. 2, офис 8; +7(916) 697-1362, e-mail: npp-setm@yandex.ru*

*Российский химико-технологический университет им.  
Д.И.Менделеева, 125047 г. Москва, Миусская пл., 9, тел. (499) 978-5990*

В настоящее время в условиях экономического кризиса и санкций со стороны соединенных штатов америки и евросоюза многие Российские предприятия, так или иначе связанные с наукой и техникой, включились в активные поиски и разработку импортозамещающих технологий.

В связи с развитием электротехнической, приборостроительной, электронной и микроэлектронной отраслей возрастает интерес к технологическим процессам химического никелирования. Уникальные свойства атокаталитически осажденного покрытия сплавом никель-фосфор имеют важное значение не только в упомянутых, но и в других отраслях промышленности.

Самоявление восстановления никеля из гипофосфитных растворов известно еще с позапрошлого века, однако истинный прорыв в разработке этого технологического процесса и, соответственно в применении химических никелевых покрытий начался с середины 20-го века благодаря усилиям в первую очередь американских исследователей. Позднее эти технологии появились и в Европе.

На многих Российских предприятиях, к сожалению, до сих пор используются растворы химического никелирования, которые после 2-3 загрузок деталей выходят из строя и подлежат сбросу в сточные воды. Это приводит к повышенной нагрузке на очистные сооружения предприятий и нерациональному расходу значительного количества реактивов. Кроме того, в процессе эксплуатации таких растворов невозможно осаждать сплав никель-фосфор стабильного состава.

На Российском рынке достаточно широко представлены импортные готовые растворы и технологии химического никелирования, достаточно упомянуть такие известные компании, как АТОТЕХ, SurТек, ColumbiaChemical. Применение зарубежных композиций

сопряжено с существенными неудобствами: высокая стоимость, зависящая от курса доллара; длительные сроки поставок и возможное их прекращение; отсутствие технологического сопровождения. Такое положение недопустимо для предприятий стратегически важных отраслей.

ООО ПК «НПП СЭМ.М» в рамках программы импортозамещения предлагает 2 варианта отечественных растворов химического никелирования, несколько отличающихся друг от друга и разработанных при участии Российского химико-технологического университета им. Д.И.Менделеева.

Первый - композиция ЦКН-111, состоящая из двух концентратов для приготовления и двух корректирующих растворов. Готовый раствор обеспечивает получение зеркально-блестящих покрытий сплавом никель-фосфор (7-9% фосфора) со скоростью 25-41 мкм/ч при удельной загрузке ванны до 15 дм<sup>2</sup>/л в условиях многократного корректирования и позволяет осаждать более 30 г никеля из литра раствора. Рабочая температура раствора 85-95°С, однако он стабилен даже при кратковременном кипении. Вместе с тем раствор может работать и при температурах около 80°С в тех случаях, когда недопустимо применение высоких температур.

Второй - композиция НСА-10, также состоящая из двух концентратов для приготовления и двух для корректировки раствора. Готовый раствор при соблюдении рекомендуемых рабочих параметров позволяет осаждать блестяще покрытия сплавом никель-фосфор со стабильным содержанием фосфора 10±1% в течение всего периода эксплуатации. Такое содержание фосфора обеспечивает аморфность структуры покрытия, высокую твердость (особенно после термообработки), повышенную коррозионную стойкость и хорошую паяемость, сохраняющуюся в течение длительного времени. Химическое никелевое покрытие, нанесенное из раствора композиции НСА, наиболее подходит для осуществления так называемого ENIG-процесса, чрезвычайно востребованного в современной микроэлектронике. Данный раствор работает при температуре 95±3 °С; рН 4,75±0,05; скорость осаждения 25±3 мкм/ч. Раствор не склонен к «саморазряду» при перегреве, стабилен и при условии корректировок позволяет осадить не менее 30 г никеля из одного литра.

Корректирование обоих растворов в процессе, обеспечиваю-

щее его длительную эксплуатацию, может осуществляться путем введения расходуемых компонентов без охлаждения ванны с помощью концентрированных корректировочных растворов по данным анализа содержания никеля, либо по привесу образца-свидетеля, или по толщине осажденного слоя.

Необходимо отметить, что себестоимость процесса химического никелирования при применении указанных отечественных разработок значительно ниже, чем при использовании импортных аналогов.

### *Литература*

1. Горбунова К.М., «Физико-химические основы процесса химического никелирования», Наука, 1964 г.;
2. Шалкаускас М.И., Вашкялис А.И., «Химическая металлизация пластмасс». 3-е издание, перераб. – Л.: Химия, 1985. – 144 с;
3. Финишные покрытия печатных плат, Элинформ, 2007 ([http://www.elinform.ru/articles\\_68.htm](http://www.elinform.ru/articles_68.htm))

## ИММЕРСИОННОЕ ЗОЛОЧЕНИЕ ДЛЯ ENIG-ПРОЦЕССА

Архипов Е.А., Смирнов К.Н.

*Российский химико-технологический университет им.  
Д.И.Менделеева, 125047 г. Москва, Миусская пл., 9, тел. (499) 978-  
5990 ООО ПК «НПП «СЭМ.М», 127427 г. Москва, ул. Б.Марфинская,  
1, корп. 2, офис 8; +7(495) 978-9442, e-mail: npp-semm@yandex.ru*

В процессе производства печатных плат на контактные площадки и другие открытые элементы печатного рисунка наносятся финишные покрытия. Основное назначение таких покрытий – защитить медную поверхность контактных площадок и обеспечить качественную пайку электронных компонентов на печатные платы.

В современных электронных изделиях находят применение разнообразные финишные покрытия, различающиеся своими свойствами. Тем не менее, пока не найдено такое из них, которое бы полностью удовлетворило нужды производителей в любых условиях применения. Выбор конкретного покрытия определяется назначением тех элементов печатного рисунка, которые им покрываются. Но независимо от выбранного покрытия к нему предъявляются следующие основные требования:

- хорошая смачиваемость покрытия припоем;
- сохранение паяемости в течение длительного времени;
- предотвращение отслаивания при эксплуатации изделия.

Для контактных площадок под компоненты, монтируемые на поверхность печатной платы, большую роль играет возможность обеспечения плоскостности покрытия. Для этой цели наиболее подходят бестоковые процессы, к которым относится ENIG-технология, заключающаяся в последовательном нанесении на медную подложку химического никеля (3-5 мкм) и иммерсионного золота (0,05-0,15 мкм). Ровный, мелкокристаллический и малопористый слой золота обеспечивает хорошую паяемость и защищает никель от окисления, а никель, в свою очередь, выполняет функцию барьера между медью и золотом, предотвращая их взаимную диффузию и последующее окисление меди, ведущее к образованию несмачиваемой припоем поверхности. При этом им-



мерсионное золото имеет хорошую адгезию к слою никеля.

ENIG-процесс появился на рынке в начале 90-х годов прошлого века, когда отечественная наука была в упадке. По этой причине в настоящее время применяются в основном импортные растворы и технологии. Однако, начиная с 2010-2012 годов в России был взят курс на импортозамещение, особенно в стратегически важных отраслях, к которым относится и микроэлектроника.

На кафедре ТЭП РХТУ им. Д.И.Менделеева был разработан трилонатный раствор иммерсионного золочения для осуществления ENIG-процесса и проведены сравнительные исследования предлагаемого раствора и импортных аналогов Chemeta IMA-3 производства Atotech (Германия) и AURUNA 510 производства Schloetter (Англия). Подслой химического никеля наносился во всех случаях в растворе композиции НСА-10 отечественного производства.

В результате проведенной работы были сделаны следующие выводы:

1. Качество иммерсионного золотого покрытия, осаждаемого на бездефектный слой химического никеля, в большой степени определяется содержанием в растворе как золота, так и никеля, неизбежно накапливающегося в процессе эксплуатации раствора.

2. Минимально допустимая концентрация золота в разработанном растворе, при которой возможно получение качественных покрытий, составляет 0,02 г/л. Для растворов Chemeta IMA-3 и AURUNA 510 рекомендуется содержание золота не ниже 0,5 г/л.

3. Повысить устойчивость разработанного раствора иммерсионного золочения к накоплению ионов никеля можно путем введения в раствор добавки производного тиомочевины. В этом случае допустимая концентрация никеля составляет 1,5 г/л; для растворов Chemeta IMA-3 и AURUNA 510 0,3-0,5 г/л.

4. Для контроля концентрации никеля в растворе возможно применение теоретического расчета по израсходованному в процессе золоту.

5. При условии периодических корректировок по золоту из разработанного раствора возможно осадить около 10 г золота, что при средней толщине покрытия 0,1 мкм соответствует 5 м<sup>2</sup> покрытой поверхности. Это примерно в 2 раза больше, чем для импортных аналогов.

6. Для нанесения иммерсионного золотого покрытия на под-

слой химического никеля (ENIG-процесса) можно рекомендовать следующий состав раствора (г/л):

Дицианоаурат калия	(в	пересчете на металл)
Трилон Б		0,02- 2,0
Буферирующая добавка		15 -20
Производное тиомочевины		10-15
рН=3,5-6,0		10-15
Температура процесса		70-90°С

Литература:

1. Финишные покрытия печатных плат, Элинформ, 2007 ([http://www.elinform.ru/articles\\_68.htm](http://www.elinform.ru/articles_68.htm));
2. Процесс послойного осаждения никеля и золота на поверхность печатных плат. Doduchem - eine neue Chemische Nickel/Gold-Abscheidung fur Feinleiterplatten // Galvanotechnik. 1992. V. 83. № 8. P. 2771;
3. Николаева Е. Иммерсионное золочение - вопросы и ответы // Производство электроники: технол., оборуд., матер.. 2007. № 1. С. 17-20.

## ПРОЕКТИРОВАНИЕ ЭКОНОМИЧНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЛИНИЙ

Бородулин А.А.

ООО «РТС Инжиниринг» 107076 г. Москва, ул. Атарбекова  
тел.+7(495)964-40-74, факс +7(495)964-47-39, [main@rts-engineering.ru](mailto:main@rts-engineering.ru)

Для создания экономичных в эксплуатации, а значит и более рентабельных гальванических линий, необходимо решить несколько основных задач:

- Снижение водопотребления;
- Сокращение выноса ценных растворов из рабочих ванн;
- Возврат вынесенных растворов в рабочие ванны;
- Экономия электрической и тепловой энергии;
- Уменьшение занимаемой площади оборудованием.
- Сокращение времени обслуживания линии.

На примерах действующих линий рассмотрена реализация вышеперечисленных задач.

Снижение водопотребления производится путем использования многокаскадных и струйных промывок, дозированной подачи воды в промывочные ванны, подпитки технологических ванн водой из ванн улавливания, интенсификации промывок при помощи перемешивания. Сокращение выноса достигается соответствующим расположением деталей на подвеске, увеличением времени выдержки подвески над ванной и использование на автооператоре поддона для сбора стекающего раствора. Возврат вынесенного электролита из горячих рабочих ванн осуществляется путем сбора отработанной промывной воды в специальную накопительную емкость, из которой раствор возвращается в рабочую ванну.

Для снижения расходов электроэнергии оптимизируется работа электронагревателей в ваннах и сушильных камерах.

Для экономии занимаемой площади создаются комбинированные, двухрядные или двухуровневые линии.

Для сокращения времени обслуживания линий используются перемещаемые автооператором анодные штанги, анодные станции, нагрев растворов до начала рабочей смены, автоматические корректировщики рН и состава растворов.

Рассмотрены конструкции современных гальванических линий, выполненных по европейским стандартам.

Мероприятия по реализации экономии какого либо ресурса приводят к увеличению начальной стоимости линии, но уменьшают эксплуатационные затраты в процессе работы оборудования.

## ГАЛЬВАНОЛ – ДОЛГОВРЕМЕННАЯ ЗАЩИТА МЕТАЛЛКОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИИ

Бочаров В.А.

ООО «НПЦАЗ», 111622, Москва, ул. Б. Косинская, д. 27, (495)790-1966, [info@npcaz.ru](mailto:info@npcaz.ru), <http://npcaz.ru>

Коррозия термодинамически неизбежна, однако именно термодинамика подсказывает наиболее эффективный способ борьбы с коррозией: катодную протекторную защиту - при таком способе защиты реакция разрушения железа становится термодинамически невозможной и, следовательно, коррозия полностью прекращается! Остальные способы менее эффективны: ингибиторы лишь замедляют процесс, барьерные покрытия склонны к локальной и подпленочной коррозии.

Источником катодной протекторной защиты может быть как внешний ток, так и ток гальванического элемента, возникающего при контакте железа с некоторыми активными металлами, в частности с цинком. Цинкование может осуществляться разными способами: горячим, гальваническим, термодиффузионными т.д. Однако ряд ограничений для каждого из методов не позволяет защитить все без исключения объекты. В этой ситуации на помощь приходит метод «холодного» цинкования. Что он из себя представляет?

«Холодное» цинкование – это нанесение методом, характерным для нанесения ЛКМ, на подготовленную поверхность специального цинкового состава, содержащего активный цинк высокой химической чистоты, полимерные связующие и летучие агенты. При этом, надо понимать, что наличие цинкового порошка в органическом лаке с растворителем еще не делает эту смесь «холодным» цинкованием. В чем же отличие? Во-первых, состав должен применяться как самостоятельное покрытие (иначе это уже не цинкование, а система покрытий), во-вторых, он должен обладать протекторным действием, которым обладают остальные методы цинкования.

Цинковые покрытия, вне зависимости от способа их нанесения, обладают протекторным действием только до тех пор,

пока они способны активно растворяться под действием внешней коррозионной среды. Если же цинк теряет способность активно растворяться, то его катодное защитное действие снижается вплоть до полного исчезновения! Способность полимерной пленки при отверждении некоторых типов связующих блокировать растворение цинка делает невозможным протекторную защиту в таких покрытиях (в частности: полиуретановые, эпоксидные, акриловые).

подавляющее большинство цинконаполненных материалов представленных на Российском рынке используются в качестве грунта в системах покрытий «грунт-финиш» или «грунт-промежуточный слой-финиш», протекторной защитой такие составы не обладают, следовательно «холодным» цинкованием не являются и выполняют лишь барьерные функции.

Научно-Производственный Центр Антикоррозионной Защиты разработал, запатентовал и производит состав «ГАЛЬВАНОЛ»®. Цинковое покрытие на его основе обладает протекторным действием, характерным для других видов цинкования, может использоваться как самостоятельное покрытие, не требует перекрытия финишными слоями.

Покрытие на основе состава «ГАЛЬВАНОЛ»® - это тонкопленочное цинковое покрытие, эффективно защищающее черные металлы от коррозии, обладающее высокими защитными свойствами, высокой адгезией к металлическим поверхностям.

Состав для холодного цинкования «ГАЛЬВАНОЛ»® предназначен для антикоррозионной защиты наружных и внутренних поверхностей промышленного оборудования и металлических конструкций.

Покрытие на основе состава «ГАЛЬВАНОЛ»® обеспечивает одновременно активную (катодную) и пассивную (барьерную) защиту от коррозии.

Состав для холодного цинкования «ГАЛЬВАНОЛ»® можно применять в таких областях, как промышленное и гражданское строительство, транспортное строительство, нефтегазовый комплекс, энергетика, объекты железных дорог и метрополитена, портовые и гидросооружения, автотранспорт, агропромышленный комплекс.

В 2010-м году были проведены испытания ускоренными

коррозионно-электрохимическими методами по результатам которых Центральный Научно-Исследовательский Институт Коррозии и Сертификации (ЦНИИКС) выдал заключение №159/67-3 от 01.12.10, что покрытие «Гальванол®» на углеродистой стали в водных средах (морская и пресная вода) и атмосферных условиях по защитной способности не уступает или превосходит горячие цинковые.

В 2012-м году в испытательной лаборатории ОАО НПО «Лакокраспокрытие» проводились испытания покрытия с надрезом на основе состава «ГАЛЬВАНОЛ»® на стойкость к воздействию соляного тумана. Образцы с толщиной покрытия от 70 до 130 мкм простояли в камере более 1000 часов. В той же лаборатории в 2012-м году проводились испытания по ГОСТ 9.401 метод 6 (УХЛ1).

Неоспоримые преимущества состава «ГАЛЬВАНОЛ»®: надежно обеспечивает долговременную протекторную (катодную) защиту черных металлов, легкость в применении (наносится любым методом, характерным для нанесения лакокрасочных покрытий: кистью, валиком, распылением и т.д.), быстрое высыхание (30 мин), нанесение при отрицательных температурах (-35 °С) и повышенной влажности, ремонтпригодность, продолжительный срок службы покрытия. Состав является однокомпонентным. Все, что нужно – это подготовить поверхность, тщательно перемешать миксером и нанести любым удобным способом!

К сожалению, наличие на рынке низкокачественных материалов, содержащих в своем составе цинк и называющихся по недоразумению «холодным» цинкованием, дискредитирует саму идею такого способа антикоррозионной защиты с использованием специальных протекторных составов. Так же свою негативную роль играет наличие на рынке контрафактной продукции. Потребители просто не верят, что такая защита возможна!

- А, опять краска... - отмахиваются они, - Знаем мы, не работает это все. «Гальванол» - работает!

## ТЕХНОЛОГИЯ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ СТОКОВ И УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ

<sup>1</sup>Будиловский Ю., <sup>2</sup>Ещенко Л., Семенов П. В.

<sup>1</sup>ЗАО РЕКИН, г. Вильнюс;

<sup>2</sup>БГТУ, г. Минск; ОСТЕК-СТ, г. Москва, Молдавская ул., д. 5,  
стр.2, Москва, 121467; Тел.: (495) 788-4444.

По мере обострения экологической ситуации в мире все актуальнее становится разработка таких технологий минимизации и обезвреживания отходов, технически доступных и обеспечивающих решения конкретных задач без чрезмерных затрат.

Среди технологий обезвреживания промышленных стоков на мировом рынке по-прежнему лидирует реагентная технология, в то время как другие, более прогрессивные (ионообменный, электролиз, обратный осмос и др.), как правило, применяются для второй ступени очистки или для специфических стоков. На территории СНГ второй по популярности метод обезвреживания – электрокоагуляция, тоже, имеет свои недостатки.

На базе экспериментальных данных разработана система очистки, объединяющая преимущества реагентной и электрокоагуляционной систем, но исключающая их недостатки. Эту систему можно отнести к числу «наиболее достижимых». Она основана на применении коллоидной суспензии ферроферригидрозоля (ФФГ), которую готовят в специальных электролизерах путем анодного растворения стальной стружки или отходов штамповки. Регулируя различные параметры, процесс проводят так, чтобы образующаяся суспензия была структурированной, а в составе дисперсной фазы преобладало бы двухвалентное железо. Суспензия ФФГ отличается разнообразием механизмов действия, чему способствует ее наноструктура. Она обладает свойствами сорбента, коагулянта, восстановителя и химического реагента. Переведенные в нерастворимую форму загрязнения выпадают в осадок, при этом захватываются и нерегенерируемые нефтепродукты, поверхностно-активные вещества, некоторые детергенты, органические добавки и пр.

Большая часть обезвреженной таким способом воды пригодна к повторному использованию в основном или вспомогательном производстве. Данные биологического тестирования очищенной воды по-

казывают, что она не токсична. Такая технология позволяет почти на порядок повысить качество обезвреживания обработанных вод, при этом отпадает необходимость второй ступени их очистки для достижения ПДК.

В решении экологических проблем не менее важный аспект занимает депонирование токсичных отходов. Меры по предупреждению эмиссии вредных веществ в окружающую среду с мест депонирования токсичных отходов настолько дорогостоящи, что общая политика диктует промышленной экологии обеспечить сокращение объема производственных отходов, снижение уровня их токсичности и направленное кондиционирование, обеспечивающее возможность утилизации.

Технология, основанная на применении суспензии ФФГ, удовлетворяет этим требованиям, получаемый осадок имеет вид структуропрочного феррита (шпинели). Такой осадок по экстрагируемости устойчив даже в среде рН 4 и относится к шламам четвертого класса токсичности (малоопасные шламы). Он в высокой степени обогащен железом, поддается обезвреживанию и является ценным сырьем для индустрии стройматериалов и пигментов.

В 80-ые годы в Литве была создана региональная промышленная экосистема: более 100 заводов, стоки которых обезвреживались ФФГ, передавали шлам на завод строительной керамики, где он использовался в качестве добавки в производстве керамзита, черепицы и др. Региональная программа была основана на балансе опасных веществ, поступающих на производство, и токсичных отходов, вывозимых на утилизацию.

Замена щелочных реагентов, применяемых при реагентной технологии, коллоидной суспензией ФФГ позволяет существенно упростить схему очистки: отпадает необходимость разделять стоки на кислотнo-щелочные и хромсодержащие, необходимость отстойников. ФФГ может применяться для обезвреживания стоков производств: гальванические покрытия, травление металлов, красильные процессы, водоподготовка в энергетике, металлургия и др.

Усредненные результаты обезвреживания сточных вод при помощи ФФГ:



# ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СУЛЬФАТНО-ОКСАЛАТНОГО РАСТВОРА Cr(III) С ДОБАВКОЙ КАПРОЛАКТАМА

<sup>1</sup> Ветлугин Н.А., <sup>1</sup> Графов О.Ю., <sup>1,2</sup> Поляков Н.А.

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4, тел.: +7(495)9554607, e-mail: grottopna@mail.ru

В литературе имеются данные о существенном улучшении свойств электролитических покрытий путем введения в электролит добавок способных полимеризоваться на электродах и электроосаждения металлополимерных покрытий. Для осаждения таких покрытий в растворы добавляют циклические лактаны, в частности, капролактама, N-митилпирролидон и другие. Уже известно о возможности получения подобных покрытий с медью, никелем, цинком и кадмием.

Целью работы было изучение влияния добавок капролактама в растворы на основе соединений Cr(III) на процесс электроосаждения хромовых покрытий и качество осадков. В качестве рабочего раствора был выбран концентрированный сульфатно-оксалатный электролит Cr(III) [1]. Влияние капролактама на выход по току и качество осадков изучалось в диапазоне концентраций от 0 до 1 г/л. Электроосаждение проводили при температуре 40°C в диапазоне катодных плотностей тока от 30 до 50 А/дм<sup>2</sup>. В качестве материала подложки использовали медь и сталь 08кп.

Было выявлено, что введение капролактама даже в сравнительно не больших концентрациях – до 0,25 г/л, приводит к образованию блестящих покрытий на медной подложке. На стальной же подложке блеск появлялся только при концентрации капролактама свыше 0,75 г/л. По мере увеличения концентрации добавки в растворе в исследованном диапазоне уровень блеска возрастал.

Оказалось, что введение капролактама в концентрации до 0,75 г/л существенно не влияет на выход по току хрома. При увеличении концентрации добавки до 1 г/л выход по току немного падал, при высоких плотностях тока появлялся подгар по краям образцов.

## Литература

1. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. // Защита металлов. – 1998. Т. 34. № 2. – С. 117-122.

## **АНТИКОРРОЗИОННЫЕ ДОБАВКИ ANTICOR\FERROCOR КОМПАНИИ ADDAPT (НИДЕРЛАНДЫ)**

Вечерский И.В.

ООО «СиликонГлобалРус» 109542, Россия, Москва, Рязанский  
проспект, д. 86/1, стр.2; Тел/Факс: +7 (495) 231-22-16,  
*e-mail: vecherski@sgrus.ru*  
*http://силиконглобалрус.рф*  
*http://sgrus.ru/en/*

Компания ADDAPT Chemicals BV (головной офис в Хелмонде, Нидерланды) выпускает широкий ассортимент добавок для производства ЛКМ, клеевых составов, штукатурок и других материалов. Основные продукты, входящие в ассортимент компании: Foamstop™ – пеногаситель; Anticor™\Ferrocor™ – ингибитор коррозии/пассиватор металла; BioWet™ – смачивающие и выравнивающие добавки; PolySurF™ – функциональные мономеры; CODIS™ 95 – нейтрализатор аминоспиртов; DISP™ – диспергирующие добавки; ADDAPTOL™ DB – коалесцентные; WaxMul™ – восковые эмульсии; Hydrosol™ – наноразмерные проникающие грунтовки; SilStab – стабилизаторы К-силикатных растворов; HydroSeal™ – гидрофобизаторы.

Ингибиторы коррозии Anticor™ и Ferrocor™ предназначены для защиты металлических поверхностей от коррозии. Линейка продуктов включает добавки, предназначенные для получения ЛКМ как на водной основе, так и на растворителях, а также универсальные. Рекомендуются для мгновенной, длительной и комбинированной защитной окраски алюминия, меди, магния и железа.

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР

Гаврилин Г.О., Смирнов К.Н.

*Российский химико-технологический университет им.  
Д.И.Менделеева,  
125047 г. Москва, Миусская пл., 9, тел. (499) 978-5990*

Интерес к процессу химического никелирования в настоящее время достаточно велик. При химическом осаждении из гипофосфитных слабокислых растворов формируется покрытие сплавом никель-фосфор, обладающий рядом уникальных характеристик, таких как высокая (по сравнению с гальваническим никелем) коррозионная стойкость, аномально низкий коэффициент трения, высокая твердость (до 1100 кг/мм<sup>2</sup>), износостойкость, немагнитность и непроницаемость для электромагнитного излучения. Кроме того, при химическом осаждении достигается равномерность толщины покрытия даже на сложном профиле.

К сожалению, 97% Российских предприятий сегодня работают на так называемых ГОСТ-овских растворах, разработанных в 50-х годах прошлого столетия. Они не позволяют получать оптимальный состав сплава (8-14% фосфора) и малостабильны, т.е. склонны к «саморазряду» (самопроизвольному разложению) в случае загрязнения или перегрева. Существуют готовые зарубежные растворы химического никелирования, лишенные этих недостатков, но они имеют высокую стоимость, а компании, торгующие ими, не предоставляют технического сопровождения. В связи с этим разработка современной отечественной технологии химического никелирования является актуальной задачей.

При разработке применялся метод математической статистики (регрессивный анализ) со следующими параметрами варьирования: температура (87-97°C), pH (4-5), содержание никеля (15-30 г/л по NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), содержание гипофосфита натрия (15-30 г/л). Раствор содержал буферизирующие и ускоряющие добавки - карбоновую и оксикарбоновую кислоты и стабилизаторы - серосодержащие органи-

ческие вещества.

В качестве критериев оптимизации были выбраны скорость осаждения покрытия, содержание фосфора в покрытии, сцепление с основой, объем выделяющегося водорода, количество корректировок (т.е. длительность эксплуатации раствора).

В результате работы мы получили технологию осаждения сплава ни-кель-фосфор со следующими параметрами: температура процесса  $95 \pm 3$  °С; рН  $4,75 \pm 0,05$ ; скорость осаждения  $25 \pm 3$  мкм/ч; содержание фосфора в покрытии  $10 \pm 1\%$ . Разработанный раствор химического никелирования не содержит солей аммония в качестве лигандов, стабилен (не склонен к «саморазряду») и при соблюдении рекомендуемых параметров позволяет осаждать не менее 30 г никеля из одного литра (с учетом корректировок). Компоненты раствора производятся российской фирмой в виде концентратов для приготовления и корректировки.

Необходимо отметить, что разработанная технология прекрасно подходит для осуществления ENIG-процесса, востребованного в микроэлектронике, что подтверждено ее промышленными испытаниями на предприятии ЗАО «ЦПТА».

Кроме того, в рамках этой работы оптимизирован состав раствора никелевой цементации, заменяющей цинкатную обработку при нанесении покрытия на алюминий и его сплавы, а также разработана оригинальная установка для химического никелирования.

#### Литература

1. Горбунова К.М., «Физико-химические основы процесса химического никелирования», Наука, 1964 г.;
2. Шалкаускас М.И., Вашкялис А.И., «Химическая металлизация пластмасс». 3-е издание, перераб. – Л.: Химия, 1985. – 144 с;
3. Финишные покрытия печатных плат, Элинформ, 2007 ([http://www.elinform.ru/articles\\_68.htm](http://www.elinform.ru/articles_68.htm));
4. ГОСТ 9.303-84;
5. Подготовка алюминиевых сплавов для нанесения покрытий// Тезисы докл.: 11-я международная выставка и конференция «Покрытия и обработка поверхности». М.: 2014, с. 17-18.

# ОРИГИНАЛЬНАЯ КОНСТРУКЦИЯ ВАННЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Гаврилин Г.О., Смирнов К.Н.

ООО «КБ «Химникель» 105484 г. Москва, Сиреневый б-львар, 83  
Тел. (926) 812-4043, e-mail: chemnikel@yandex.ru

Для изготовления ванн химического никелирования применяются различные материалы: неметаллические (полипропилен, фторопласт, керамика) и металлические (нержавеющая сталь, титан). Несмотря на инертность полимеров, на них рано или поздно начинается осаждение никеля. При применении металлических материалов существует технический прием для предотвращения выделения никеля на стенках ванны – так называемая анодная защита, при которой в растворе химического никелирования находится катод очень малого размера, а корпус ванны поляризуется анодно. Однако применение титана осложнено явлением «запирания» (образования непроводящей плотной оксидной пленки), что приводит к отключению анодной защиты.

Нам удалось подобрать подходящую марку нержавеющей стали для решения проблемы пассивации и анодной защиты ванны.

Следующий вопрос – нагрев ванны. Нагревают ванны разными способами: электричеством (ТЭНы), теплоносителями (вода, пар). Сопоставив их, мы остановились на паре, поскольку скорость нагрева паром самая высокая. Кроме того у пара нет инерционности, как у воды, что позволяет точнее держать температуру, а следовательно и скорость осаждения. И очень важно, что наша система нагрева, в случае нештатной ситуации, позволяет не только быстро отключить обогрев, но и запустить в систему хладагент (воду), что поможет предотвратить осаждение никеля на поверхности ванны.

Учитывая вышеприведенные факты, мы разработали оригинальную конструкцию ванны химического никелирования ВХН-2 со следующими характеристиками:

- объем ванны, л .....	120
- рабочий объем, л.....	100
- производительность, м <sup>2</sup> /ч.....	2
- единовременная загрузка, м <sup>2</sup> .....	до 2

- скорость осаждения покрытия (раствор НСА-10), мкм/ч (не менее).....	25
-обогрев.....	пар
-охлаждение.....	вода
- температура раствора в рабочей зоне, °С .....	95±2
- контроль температуры .....	термодатчик
- время разогрева раствора до рабочей температуры, мин.....	60
- объём корректировочного бака, л.....	10
- напряжение переменного трехфазного тока частотой 50 Гц, В.....	220±38
- давление технического водопровода, МПа (не менее).....	0,1
- потребляемая мощность, кВт, (не более).....	1
- габариты, мм.....	1600×900×1200

Ванна ВХН-2 универсальна. В ней можно покрывать детали из сталей, алюминия, титана, медных сплавов, диэлектрических материалов с применением стабилизированного раствора химического никелирования НСА-10. Ванны химического никелирования ВХН-2 отличаются высокой степенью надежности, простотой эксплуатации и конкурентной стоимостью.

Установка химического никелирования включает в себя модуль химического никелирования и блок управления. Модуль химического никелирования собран на сварном каркасе. Внутри каркаса размещена ванна, в которой производится никелирование деталей, корректировочная емкость и насос. Температура нагрева ванны регулируется термореле с термодатчиком. Ванна снабжена анодной защитой.

Принцип работы ванны следующий. Залитый в ванну раствор нагревается до 95°С паром посредством паровой рубашки. В нагретую до рабочего режима (95+2°С) ванну устанавливают подвеску с покрываемыми деталями. Анодная защита предотвращает осаждение металлического никеля на стенках ванны. После осаждения детали извлекаются. Часть электролита, при помощи насоса, подается в корректировочную емкость, где раствор охлаждается до 50°С. Корректировка электролита производится согласно технологической инструкции. Скорректированный раствор подается в ванну никелирования.

В комплект поставки входит:

- ванна ВХН-2;
- технический паспорт;
- общая электрическая схема;
- техническая инструкция по эксплуатации.

# ВЛИЯНИЕ МИКРООРГАНИЗМОВ НА КОРРОЗИОННЫЕ И ТЕПЛООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ВО ВТОРИЧНОМ КОНТУРЕ СИСТЕМ ХОЛОДОСНАБЖЕНИЯ

Галкин М.Л., Генель Л.С.

ООО «Спектропласт», 111123, г. Москва, 2-ая Владимирская ул.,  
д.11, тел./факс (495) 305-43-70, info@splast.ru

Рассмотрены [1] вопросы биокоррозии металлических (алюминиевых, стальных и др.) элементов конструкции вторичного контура систем холодоснабжения (ВКСХ). Констатировано, что биообрастание внутренней поверхности ВКСХ приводит к значительному ухудшению теплообменных процессов в системах холодоснабжения. Особенно эти негативные процессы актуальны на пищевых предприятиях.

Механизм развития биокоррозии металлических поверхностей обусловлен способностью психрофильных микроорганизмов, попадающих в ВКСХ, прикрепляться к металлическим поверхностям и, образуя биопленки обрастания, в процессе жизнедеятельности выделять в хладоноситель (вода, водные растворы гликолей или солей) и на поверхность металла различные вещества, в том числе ферменты, органические и минеральные кислоты, восстановители и окислители (например,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ), амины, спирты. Перечисленные вещества разрушают целевые компоненты хладоносителей.

Условия размножения некоторых видов микроорганизмов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Микроорганизмы	Условия развития	Минимальная температура роста, °С	Образование спор	рН среды
<i>Yersinia enterocolitica</i>	анаэробные	-1	нет	5 ... 10
<i>Candida famata</i>	аэробные	0	нет	4,5 ... 5,5
<i>Clostridium botulinum</i>	анаэробные	3,3	есть	7,0 ... 7,6
<i>Penicillium spinulosum</i>	аэробные	4	есть	3,5 ... 7,5
<i>Paecilomyces lilacinus</i>	аэробные	5	есть	4 ... 7
<i>Bacillus cereus</i>	аэробные	5	есть	4,3 ... 9,3
<i>Staphylococcus aureus</i>	аэробные	7	нет	5 ... 9
<i>Fusarium solani</i>	аэробные	7	есть	4,5 ... 8

Экспериментально установлено, что активное участие в коррозии металлов принимают грибы, главным образом представители родов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Trichoderma* и *Candida*. Как показывает модельный опыт (температура испытаний 15°C, длительность испытаний 6 месяцев при pH = 6) микробиологической коррозии подвержены детали ВКСХ, выполненные из алюминия, меди и стали (см. рисунок, образцы 1а, 2а и 3а).

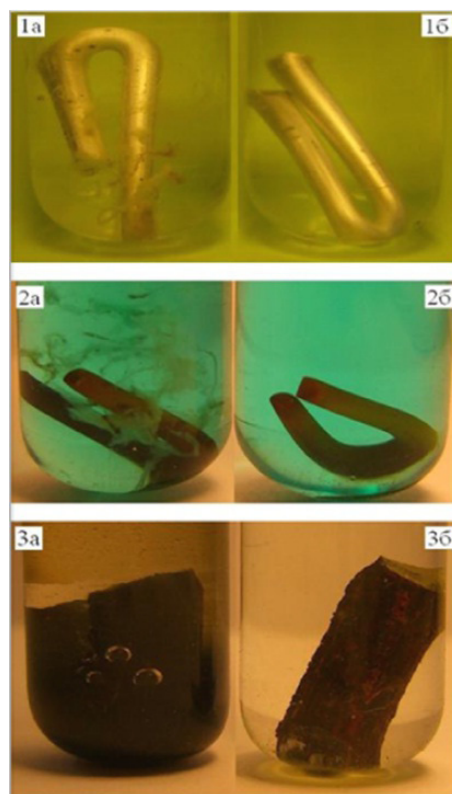
Установлено влияние на коррозионные процессы тионовых (*Thiobacillus*) и нитрифицирующих (*Nitrosomonas*, *Nitrosocystis*) бактерий. В результате изменения pH среды снижается эффективность ряда ингибиторов коррозии, входящими в состав хладоносителя: фосфатов, боратов, бензоатов, нитритов и др.

В результате многолетних исследований нами получено представление о влиянии метаболитов микроорганизмов на коррозионные и другие деструктивные процессы в ВКСХ; разработаны методы контроля антимикробных свойств хладоносителей и их обсемененности.

По результатам исследований хладоносителей в разных условиях эксплуатации ВКСХ установлены марки биоцидов, нейтрализующих и подавляющих рост микроорганизмов, проявившие высокую эффективность в хладоносителях в условиях эксплуатации: бензизотиазолин, натриевая соль орто-фенилфенола, 5-хлор-2-метил-2Н-изотиазол-3 и др. Эти биоциды включены в химические комплексы с некоторыми видами органических ингибиторов коррозии. Полученные комплексоны в малых концентрациях подавляют рост микроорганизмов, эффективно ингибируют коррозию металлов (см. рисунок, образцы 1б, 2б и 3б) и длительно (более 10 лет) обеспечивают высокие и стабильные теплообменные характеристики систем холодоснабжения, в т.ч. на пищевых предприятиях.

### Литература

1. Галкин. М.Л. Повышение энергоэффективности и промышленной безопасности систем холодоснабжения с промежуточным хладоносителем. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, Москва, 2013 г.



**Рис. 1.** Модельный опыт определения коррозионной активности ацетатного хладоносителя в присутствии (а) и отсутствии (б) гриба *Paecilomyces lilacinus* на образцах: 1 – алюминия; 2 – меди; 3 – стали



## **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ – НАНОРАЗМЕРНЫЙ ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ.**

Горелов С.М., Цупак Т.Е., Винокуров Е.Г.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И.  
Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20, e-mail:  
GSM\_Kaluga@mail.ru*

Улучшить свойства гальванических покрытий и расширить область их применения можно с помощью модифицирования покрытий частицами дисперсной фазы (ДФ). Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) имеют более высокую коррозионную стойкость, износостойкость и микротвердость. В качестве дисперсной фазы могут быть использованы оксиды, карбиды, бориды и нитриды металлов, углеродные материалы (ультрадисперсный алмаз, графит, фуллерен).

В качестве ДФ большой интерес представляют оксиды подгруппы титана – диоксид титана и диоксид циркония, что подтверждается наличием большого количества работ по данной тематике, опубликованных в последние годы. Однако данные КЭП получают при высоких концентрациях ДФ (10 – 100 г/л) в растворах никелирования. Поэтому одной из главных проблем является седиментация частиц ДФ в растворах-суспензиях, которая приводит к неравномерному распределению частиц ДФ в растворе у поверхности покрываемых деталей в процессе электроосаждения, что значительно влияет на свойства КЭП.

Для решения проблемы неравномерности включения частиц ДФ и снижения ее концентрации в растворе никелирования в качестве ДФ использовали золь диоксида циркония. Т.к. данный золь не обладает агрегативной устойчивостью в растворах, содержащих в своем составе сульфат-ион, в качестве рабочего был выбран раствор на основе ацетата никеля [1]. В данном растворе частицы диоксида циркония находятся в наноразмерном состоянии, размер частиц не превышает 180 нм. Кроме того, по сравнению с известными растворами для нанесения электрохимических никелевых покрытий раствор на основе ацетата никеля обладает значительно

Таблица 1. Зависимость микротвердости КЭП Ni – ZrO<sub>2</sub> от концентрации ДФ и плотности тока осаждения

i, А/дм <sup>2</sup>	Микротвердость HV, ГПа			
	Концентрация ДФ, г/л			
	0	0,1	0,5	1,0
5	2,3	3,9	4,3	4,4
12	2,8	3,6	3,6	3,9

более высокой буферной емкостью и при невысокой концентрации по ионам никеля раствор обладает хорошей стабильностью[2].

Дисперсная фаза, находясь в наноразмерном состоянии, оказывает значительное влияние на микротвердость получаемых покрытий: происходит резкое увеличение микротвердости покрытий при введении в раствор золя диоксида циркония (табл. 1).

Введение в раствор никелирования золя диоксида циркония концентрацией 0,1-1,0 г/л (в пересчете на ZrO<sub>2</sub>) приводит резкому увеличению коррозионной стойкости покрытия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания.*

#### **Литература:**

1. Горелов С.М., Цупак Т.Е., Яровая О.В. Получение и свойства композиционного покрытия на основе никеля с наноразмерным диоксидом циркония // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – Т. XXII, №4. С.32-36.

2. Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Шураева Л.И., Коптева Н.И. Малоотходные, экологически целесообразные ацетатно-хлоридные электролиты никелирования // Химия в интересах устойчивого развития. – 1996. – Т.4, №2. с. 101-105.

# АСПЕКТЫ ПОДБОРА НАСОСНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПРИ ОРГАНИЗАЦИИ СТРУЙНОЙ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ

Григорьева А.Н

ТД «Элма», (812)921-48-02, [info@td-elma.ru](mailto:info@td-elma.ru)

Незащищенные покрытиями металлы (черные и цветные) при эксплуатации в условиях умеренного, морского, тропического климата (в атмосфере или в помещении) подвергаются коррозии, которая может привести к их разрушению. Поэтому для защиты от коррозии, а также для придания изделиям декоративного вида металлические поверхности защищают с помощью лакокрасочных покрытий.

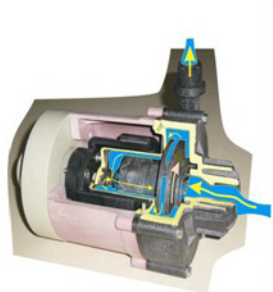
В технологическом процессе окрашивания металлических поверхностей первой операцией является подготовка поверхности. Подготовка поверхности – многостадийный процесс. В зависимости от количества стадий результатом подготовки поверхности может быть очистка поверхности или дополнительное химическое преобразование металлической поверхности с образованием конверсионных покрытий (хроматных, фосфатных, оксидных).

Требования к качеству окрашиваемой поверхности, рекомендации по технологическим процессам подготовки поверхности, позволяющим получать требуемое качество подробно описаны в ГОСТ 9.402-2004 ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию. При выборе метода подготовки поверхности учитывают исходное состояние поверхности, условия эксплуатации, материал и характеристики изделия. В данном докладе мы хотели бы заострить внимание на особенностях установки насосов при химической подготовке поверхности: обезжиривании, травлении, фосфатировании и др.

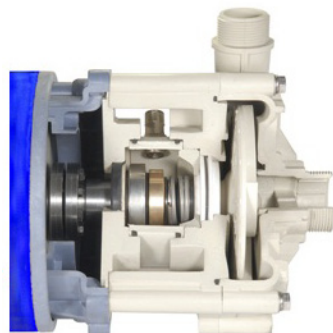
С возрастанием сложности профиля изделия возникает необходимость организации циркуляции в ваннах при подготовке поверхности, а также фильтрации. Основная цель перемешивания раствора – доставка действующего вещества к поверхности детали. Эффективная система перемешивания обеспечивает однородность состава и температуры раствора, обеспечивает улучшение работы ванн обезжиривания за счет интенсификации движения обезжиривающего раствора вдоль обрабатываемой поверхности.

Наиболее распространенный тип оборудования, используемого для этого, – центробежные насосы. На рисунках ниже представлены основные конструкционные особенности различных видов центробежных насосов.

При перекачивании растворов ванн подготовки поверхности основной причиной их выхода из строя являются твердые включения. Большинство растворов при операциях подготовки поверхности –



**Рис. 1.** Устройство насоса с магнитной муфтой



**Рис. 2.** Устройство насоса с торцевыми уплотнениями



**Рис. 3.** Устройство вертикального насоса без уплотнений

склонны к шламообразованию, выделению солей и кристаллизации. В подобных условиях оптимальным типом насосов для работы является вертикальный агрегат без уплотнений.

При струйной обработке поверхности основной целью подключения насосного агрегата является создание давления на форсунках. Формально имея все необходимые элементы для струйной установки (насосы, форсунки, трубы и тд), часто на практике не удается получить ожидаемый эффект от ее работы. Поэтому правильная разработка оптимальных схем расположения форсунок, подбор их размеров и материала, из которого они изготовлены, а также общее понимание процессов гидродинамики часто играет определяющую роль. Для моделирования трехмерных течений жидкости, а также визуализации этих течений методами компьютерной графики специалисты компании ТД Элма используют программный комплекс FlowVision. FlowVision основан на конечно-объемном методе решения уравнений гидродинамики. При моделировании систем циркуляции в ванне учитываются плотность и температура циркулирующей жидкости, диаметры и материал изготовления трубопровода, величина производительности и напора насоса и др факторы, имеющее непосредственное влияние на поток. В ходе проведенного исследования были выявлены типы насосов и их технические характеристики, которые способствуют эффективной обработке поверхности в стандартных струйных установках.

#### **Литература:**

1. Межгосударственный стандарт Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия Лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию. ГОСТ 9.402-2004.
2. Технические материалы фирмы LA Fonte, Италия

# ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ВЫСОКОТВЕРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦЫ ВЮРЦИТОПОДОБНОГО НИТРИДА БОРА

Железнов Е.В., Смирнов К.Н., Кудрявцев В.Н.

*Российский химико-технологический университет им.  
Д.И.Менделеева,  
125047 г. Москва, Миусская пл., 9, тел. (499) 978-5990*

В последнее время все большее число авторов сообщает о получении композиционных покрытий методом электроосаждения. Такие покрытия являются привлекательными по ряду причин, среди которых простота их получения по сравнению с металлургическими методами, возможное улучшение свойств покрытия относительно металла матрицы и т.д.

Среди множества критериев соосаждаемости микрочастиц второй фазы с металлической матрицей в основном выделяют два наиболее важных: размер частиц и их гидродинамическое состояние в момент электроосаждения, а именно, достаточная сила воздействующей на частицу конвекции для проникновения ее в область эффективного диффузионного слоя катода.

Однако для хромовых покрытий, получаемых из хромовокислых электролитов, возможность получения на их основе композиционных материалов путем введения в электролит частиц второй фазы вызывает у многих экспертов значительные сомнения. Это связано с наличием в момент электроосаждения на поверхности катода плотной коллоидной пленки, состоящей из продуктов неполного восстановления хрома, и, вероятно, препятствующей проникновению частиц второй фазы через нее к поверхности катода. Но композиционные покрытия на основе хрома представляют значительный интерес для их практического применения в технике с целью улучшения их механических свойств.

В качестве материала второй фазы применяются частицы твердых материалов: оксидов, нитридов, карбидов, сульфидов металлов. Для данного исследования был выбран вюрцитоподобный нитрид бора. Этот материал представляет собой бинарное соединение бора и азота со структурой вюрцита, подобной лонсдейлиту, и по своим механическим свойствам превосходит алмаз. Размеры сухих частиц находились в пределе 0,8 – 4 мкм.

После введения частиц электролит дополнительно обрабатывался ультразвуком мощностью 330 Вт/л с частотой 35 кГц. Электроосаждение велось при постоянном перемешивании в электролите

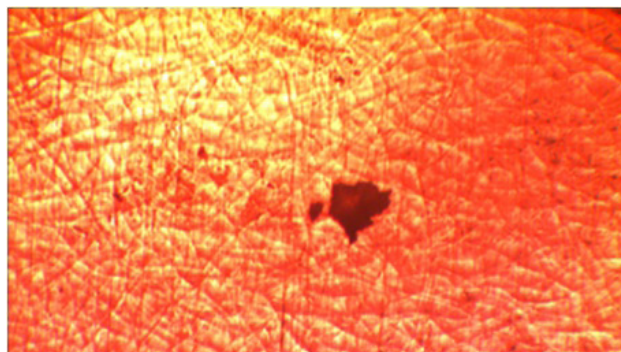
следующего состава:

$\text{CrO}_3$  – 250 г/л;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 2,5г/л;  $\text{Cr}^{3+}$  (по металлу) – 2,5 г/л;  $\text{VN}_{\text{вюрц}}$  – 1÷5 г/л. Режим осаждения  $i_k=40\div70\text{А/дм}^2$ ;  $T = 55\pm 2^\circ\text{C}$ .

Для испытаний на микротвердость на стальную подложку осаждались покрытия толщиной не менее 30 мкм. Испытания производились на установке торцевого внедрения по методу Виккерса при нагрузке 100г. Результаты измерений приведены в таблице.

Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Микротвердость образцов, НV		
	Стандартный электролит	Электролит до- бавлением с 1 г/л $\text{VN}_{\text{вюрц}}$	Электролит до- бавлением с 5 г/л $\text{VN}_{\text{вюрц}}$
40	900	973	1106
50	1010	1068	1223
60	1080	1147	1306
70	1120	1228	1379

Испытания показали значительное (до 23%) увеличение микротвердости получаемых образцов. Данный эффект достигается за счет внедрения частиц второй фазы в покрытие с последующей модификацией структуры матрицы. В качестве подтверждения данного явления производилось осаждение толстого (200 мкм) покрытия на по-



**Рис. 1.** Морфология обратной стороны хромового покрытия с внедрением в него частицы  $\text{VN}_{\text{вюрц}}$ , электролит с добавлением 1 г/л  $\text{VN}_{\text{вюрц}}$  (увеличение 400раз)

лированную медную подложку с последующим ее растворением и фотографирование обратной стороны покрытия.

В работе показано, что композиционные покрытия на основе хрома с внедренными твердыми частицами  $\text{VN}_{\text{вюрц}}$  обладают повышенной микротвердостью по сравнению с чистыми хромовыми покрытиями и их можно рекомендовать для деталей прессового оборудования, с целью увеличения срока службы.

### Литература

1. Сайфуллин Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М.: Химия, 1972. 168 с;
2. T.R. Khan. Nanocomposite coating: codeposition of  $\text{SiO}_2$  particles during electrogalvanizing. Дисс., Bochum, 2011. 134 с.

# **РАЗРАБОТКА ТИПОВЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИИ**

Ильин В. И.

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева 125047 Россия, Москва, Миусская пл. 9; тел/факс: 8-499-978-61-70, e-mail: lera@muctr.ru*

Разработаны типовые технологические решения по очистке сточных вод гальванического производства предприятий машиностроения и приборостроения, отражающие передовой опыт и результаты научных исследований и разработок.

Технологические решения представлены в виде типовых технологических процессов удаления вредных химических загрязнений и аппаратурно-технологических схем очистки основных категорий сточных вод гальванического производства – хромсодержащих, циансодержащих, кислотнo-щелочных, а также окрашенных, фторид- и нитритсодержащих вод.

Типовой технологический процесс определяется совокупностью методов очистки, операций и порядка их выполнения. В зависимости от состава сточных вод используются химические, электрохимические и сорбционные методы, при этом для удаления дисперсной фазы малорастворимых соединений тяжелых и цветных металлов, эмульгированных загрязнений и ПАВ используется электрофлотация.

Типовые технологические схемы определяются совокупностью способов очистки, оборудования и их планировки.

В основу выбора оборудования и их компоновки положен блочно-модульный принцип, при котором создаваемая система очистки стоков состоит из отдельных блоков, а каждый блок, в свою очередь, состоит из одного или нескольких функциональных узлов – модулей, являющихся локальной частью системы. Для модуля разрабатываются законченные технологические решения, из которых в последствии компонуется общая техническая система водоочистки.

Для основных категорий сточных вод типовые технологические решения представлены в трех вариантах: очистка до норм ПДК в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, очистка до норм ПДК в воде водных объектов рыбохозяйственного значения; очистка до ПДК в воде, позволяющей использовать ее повторно или для других целей.

## **ИННОВАЦИОННЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

Ильин В. И., Колесников В. А., Кисиленко П. Н., Перфильева А. В.

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл. 9; тел/факс: 8-499-978-61-70,  
e-mail: lera@muctr.ru*

Принципиально новый подход осуществлен к основам разработки и проектирования систем очистки сточных вод и очистных сооружений, которые позволяют отказаться от использования в технологических схемах традиционного оборудования в виде отстойников, камер хлопьеобразования и (во многих случаях) смесителей. Вместо них используются электрофлотационные аппараты, как наиболее эффективные и универсальные. Совмещение в одном аппарате различных процессов (коагуляция, флокуляция, электролиз, электрофлотация, разделение фаз, сбор и удаление пенного продукта) позволяет повысить эффективность очистки, упростить техническое обслуживание, сократить производственные площади очистных сооружений, снизить затраты электроэнергии, себестоимость водочистки и отказаться от использования крупногабаритного оборудования в виде устройств для уплотнения суспензии осадка и механического обезвоживания (фильтр-пресс, барабанный вакуум-фильтр). Вместо которых используются простые и компактные устройства, осуществляющие прием и обезвоживание пенного продукта безнапорной фильтрацией. Площадь необходимая для размещения данных устройств, составляет от 25 до 40 % от площади стандартного оборудования той же производительности.

Практическое использование результатов научных исследований и разработок связано с решением различных задач (водоподготовка, очистка и доочистка промывных и сточных вод; регенерация, утилизация и обезвреживание отработанных растворов и электролитов; сбор, обезвоживание и утилизация осадка и пр.).

Научные исследования и разработки являются не только источником новых идей, но могут осуществляться на различных этапах инновационного процесса, будучи средством решения проблем, возникновение которых потенциально возможно на любой его стадии. В период с 2000 по 2014 гг. было выполнено более 80 работ, связанных с выпуском технологической, проектно-технической и конструктор-



ской документации. На промышленных объектах внедрено более 30 водоочистных систем, в основе которых лежат электрофлотационные процессы и устройства по их осуществлению. Так, разработаны и сданы в эксплуатацию очистные сооружения ФГУП ГМЗ «Салют» (г. Москва) по очистке отработанных растворов и сточных вод гальванического цеха от цветных металлов (Ni, Cr(III, VI), Cu, Pb, Fe, Al, Zn) и органических примесей. Мощность очистных сооружений – 20 м<sup>3</sup>/ч. Работы проводились под «ключ» без остановки основного производства. Состав очистных сооружений был полностью обновлен и насчитывает более 70 единиц оборудования. Работа очистных сооружений автоматизирована. Срок от начала разработки технологических решений до сдачи очистных сооружений в эксплуатацию составил 1,5 года.

Экономический эффект от внедрения разработок достигается за счет исключения платы предприятием за сверхнормативные сбросы загрязненных сточных вод, а социальный состоит в снижении негативного воздействия на окружающую среду за счёт предотвращения сброса загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты и защите здоровья населения в результате снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду. Результаты промышленной эксплуатации свидетельствуют об очистке сточных вод от загрязняющих компонентов до установленных нормативов, что подтверждается актом внедрения.

Для решения комплексной проблемы очистки жидких отходов гальванического производства от взвешенных, эмульгированных и растворённых примесей, разработано 6 модульных установок очистки воды МУОВ. В данном оборудовании помимо электрофлотации реализованы различные инновационные технологии, например жидкостная экстракция, мембранный электролиз. Конструктивная проработка МУОВ обеспечивает возможность их подбора под широкий спектр загрязненных сточных вод и позволяет решать проблемы улавливания и возврата в производство ценных продуктов (металлы, щелочи, кислоты), очистки до санитарных норм воды, предназначенной к сбросу в водные объекты. Оснащение МУОВ приборами автоматического контроля и управления процессом водообработки обеспечивают стабильность, высокую эффективность и надёжность их эксплуатации. Оборудование сертифицировано (гигиенический сертификат 77.01.03.Т.00642.01.4, сертификат соответствия № РОСС RU.АЕ63.В03850) а их изготовление осуществляется в соответствии с ТУ 485-9-050-02066492-2003.

# ПОДХОДЫ К РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО УТИЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Ильин В. И., Бродский В. А., Горбунова И. Ю.

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл. 9; тел/факс: 8-499-978-61-70, e-mail: lera@muctr.ru*

Большая часть металлсодержащих отходов (гальваношламов) характеризуются промышленно значимым содержанием в них одного или нескольких компонентов (медь, цинк, никель, хром и др.).

С учётом исследований проведенных ранее и проводимых в настоящее время в РХТУ им. Д. И. Менделеева предложены подходы к решению задач по переработке и утилизации металлсодержащих отходов гальванического апроизводства.

В зависимости от исходного химического и фазово-дисперсного состава металлсодержащих отходов в основу их переработки и утилизации положена возможность реализации следующих технологических процессов, определяемых совокупностью физико-химических методов, устройств по их осуществлению, операций переработки, порядка их выполнений и технологических параметров по каждой операции:

- выщелачивание (химическое или электрохимическое растворение) твёрдых отходов, содержащих цветные металлы;
- электрофлотационное извлечение и концентрирование соединений цветных и редкоземельных металлов из сточных вод;
- экстракционное разделение, извлечение и концентрирование цветных металлов из водных растворов;
- электроэкстракционное выделение из водных растворов на катоде индивидуальных цветных металлов в металлическом виде.

Химический состав травителя и рН среды оказывают влияние на избирательность (перевод того или иного компонента в жидкую фазу из отходов смешанного состава), а концентрация растворителя, температура среды и интенсивность перемешивания суспензии на эффективность процесса выщелачивания. Проведение процесса выщелачивания при оптимальных условиях позволяет обеспечить перевод из твердых отходов в жидкую фазу не менее 99 % компонентов с образованием растворов солей индивидуальных металлов

и смешанного состава за счет использования селективных и эффективных растворителей и оптимальных условий их применения.

Отличительной особенностью процесса электрохимического растворения металлических отходов является использование электролитов травления, в состав которых входят ионы металлов переменной валентности. В этом случае появляется возможность совмещения процессов травления и утилизации с получением различных продуктов. Кроме того, процесс может быть организован таким образом, что при выделении компонентов окисленная форма металла переменной валентности снова восстанавливается и электролит используется повторно.

Извлечение ионов цветных металлов из сточных вод связано с определенными трудностями, поскольку металлы в них присутствуют в малых количествах и необходимо достигнуть более полной степени их извлечения. Для этих целей рекомендуется использовать электрофлотационный процесс, позволяющий извлекать малорастворимые соединения металлов из водных систем с их исходной концентрацией менее 20 мг/л в виде пенного продукта (флотошлама), содержащего не менее 99 % металла.

Процесс жидкостной экстракции, включающий стадии экстракции и реэкстракции, предназначен для разделения, извлечения и концентрирования редкоземельных и цветных металлов из жидких отходов, и позволяет при оптимальных условиях процесса обеспечить высокую степень очистки металла (не менее 99,9 %) от микропримесей.

Процесс электроэкстракции позволяет электрохимически осадить из водных растворов на поверхности катода цветные металлы в виде в виде плотного, губчатого или порошкообразного осадка. В ряде случаев (например, при электроэкстракции меди) удастся выделить металл исключительно высокой чистоты (не менее 99,95 %). После выделения металлов отработанные растворы могут быть использованы повторно в процессах жидкостной экстракции на стадии реэкстракции или в качестве растворителей твердых или металлических отходов.

Товарными продуктами при переработке техногенных металлсодержащих отходов и их последующей утилизации являются металлические осадки и соли металлов, которые могут быть использованы при нанесении металлических покрытий, в металлургии, в производстве печатных плат и др.

*Материал подготовлен при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках базовой части государственного задания на оказание услуг (выполнения работ) № 2014/171.*

# **НИКЕЛЬ-ПОЛИМЕРНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧАЕМЫЕ СОВМЕСТНЫМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕМ НА КАТОДЕ ИЗ ОБЩЕГО РАСТВОРА ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И СОЛЕЙ НИКЕЛЯ**

Квасников М.Ю., Романова О.А., Уткина И.Ф.,  
Смирнов К.Н., Точилкина Е. О.

*Российский химико-технологический университет им.  
Д.И.Менделеева,  
125047 г. Москва, Миусская пл., 9, тел. (495) 969-31-67*

Широкое распространение в промышленности для получения лакокрасочных покрытий имеет метод окраски электроосаждением [1]. Метод технологически похож на гальванический процесс осаждения металлов, однако имеет и принципиальные отличия. Он основан на способности полимерных электролитов изменять свою растворимость в воде зависимости от рН среды. Для электроосаждения на катоде в качестве полимерного пленкообразователя используют аминоксодержащие олигомеры. В водорастворимое состояние олигомер переводится за счет взаимодействия с уксусной кислотой с образованием водорастворимых четвертичных аммониевых солей. Основным электрохимическим процессом при электроосаждении полимерных электролитов является электролиз воды, в результате которого прикатодное пространство подщелачивается (рН стремиться к 14). При таком значении рН аммониевые основания переходят в аминоксодержащие группы, при этом олигомер теряет растворимость и осаждается на катоде. Последующее термоотверждение при 180°C приводит к формированию сшитого полимерного покрытия (Пк).

Целью данной работы являлось получение никель-полимерных покрытий сочетанием в одном технологическом процессе (in situ) электроосаждения на катоде аминоксодержащего олигомерного пленкообразователя и никеля из их общего электролита и изучение свойств получающихся Пк. В качестве олигомерного компонента использовался промышленно выпускаемый пленкообразователь лакокрасочного материала для катодного электроосаждения. В качестве металла для получения металлополимерного Пк был выбран никель, так как он отличается устойчивостью в кислых и щелочных средах.

Электроосаждение проводили в лабораторной ванне объемом 0,5 л в потенциостатическом режиме ( $U = \text{const} = 120-220$  в), при температуре раствора 27-32°C. Катодом служили предварительно обезжиренные пластинки из стали 0,8 КП площадью 0,2 дм<sup>2</sup>. Использовался

традиционно применяемый в электроосаждении полимеров нерастворимый анодом из нержавеющей стали 08X10H20T2 (AISI 303).

Изучались защитные и физико-механические свойства металлополимерных Пк в сравнении с полимерными Пк, полученными электроосаждением из чистого пленкообразователя, и никелевыми Пк, полученными гальваническим методом. Для измерения толщины, адгезии, прочности на изгиб, сопротивления быстрой деформации, а также для ускоренных коррозионных испытаний использовались стандартные методы, принятые в лакокрасочной и гальванической технологии. Были проведены также физико-химические исследования полученных металлополимерных покрытий. В таблице 1 представлены результаты испытаний.

Исследование Ni-полимерного Пк показало, что Пк содержатся неправильной формы агрегаты наноразмерных частиц металлического Ni размера 80-200 нм. Удивительные результаты были получены при рентгеноструктурном анализе Пк. Было обнаружено, что в Ni-полимерном Пк содержится не чистый Ni, а интерметаллид Ni-

Таблица 1 . Свойства покрытий

Свойства	Полимерное Пк	Никелевое Пк	Никель-полимерное Пк
Толщина, мкм (ГОСТ Р 51694-2000)	23-25	9-17	27-31
Адгезия, балл (ГОСТ 15140)	1	1-2	1
Прочность на изгиб, мм (ГОСТ 6806)	2	6	1
Сопротивление удару, кг*с/см (ГОСТ 4765)	70	30	90
Поверхностная твердость, баллы ГОСТ Р 54586-2011	2Н	6Н	8Н
Солестойкость, часы (ГОСТ 9.401-91) Salt resistance, hrs	240	96	Более 1500

Fe, причем состав его полностью соответствует составу метеорита “Багдад” (США, Аризона, 1959г.). Данная структура до настоящего времени не воспроизведена в земных условиях [2].

#### Литература

1. Квасников М.Ю., Крылова И.А. Окраска методом электроосаждения. Часть 1-3// Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. № 4С.10-15, №5С.24-39, №6С.26-31.

2. Бусарев В.В. Докторская диссертация ”Изучение астероидов методами спектрометрии” МГУ им. М.В.Ломоносова, 2012г.

**УСТАНОВЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ  
ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛУЧЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
ОКСИДНЫХ СЛОЁВ КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ  
 $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$  и  $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$**

Колесников А.В., Капустин Ю.И., Исаев М.К.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева 125047, Москва, Миусская пл., д. 9  
тел. 8(985)243-46-46; e-mail: artkoles@list.ru*

Выбор оксидных рутениевых титановых анодов (ОРТА) для электрохимических процессов, обусловлен их высокой коррозионной стойкостью в кислых средах, высокой удельной поверхностью до 650 м<sup>2</sup>/г, ёмкостью до 650 Ф/г и хорошей фотокаталитической активностью, но значительно ограничивается высокой стоимостью.

Соли рутения (в виде гидроксихлоридов) из которых происходит нанесение и последующее термическое разложение до оксида стоят порядка 160 000 руб. за 1 кг. Соединения иридия (в виде гексахлориридиевой кислоты), добавляемые для повышения коррозионной стойкости оксидных слоев керамических электродов, обладает ещё более высокой стоимостью порядка 220 00 руб. а 1 кг. В связи с изложенным, снижение закладки драгметаллов без потери поверхности и химической стойкости в агрессивных средах, за счёт их замены, является актуальной научно-технической задачей.

В работе получены и исследованы образцы электродов DSA ( $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ ) и DSE ( $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ ).

Установлено, что оба образца содержат нестехиометрические оксиды титана, а степень окисления титана в них резко различается: в DSA находится  $\text{TiO}_{1,33}$  в образце DSE –  $\text{TiO}_{1,7}$ . В  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$  соответствует оксиду  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  (гексагональные кристаллы тёмно-фиолетового или черного цвета со структурой типа корунда; при испарении  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  диссоциирует на  $\text{TiO}$  и  $\text{TiO}_2$ ) с нестехиометрией по кислороду. Второй – оксиду  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  (моноклинные кристаллы голубовато-чёрного или голубого цвета; при испарении  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  диссоциирует на  $\text{TiO}$  и  $\text{TiO}_2$ ) с нестехиометрией по титану.

Определено, что для электрода DSE значение бестокового потен-

циала в 1 М растворе NaCl стабилизируется за 22 минуты и составляет -0,224 мВ. Для электрода с подслоем и финишным  $\text{IrO}_2\text{-TiO}_2$  и 3 слоями  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  значение бестокового потенциала возрастает с -0,257 до -0,116 мВ. Следует отметить, что значение  $E_{i=0}$  в данном случае не устанавливается и за 155 минут процесса. Установлено, что для электрода состоящего из 5 слоёв  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$  значение бестокового потенциала  $E_{i=0}$  стабилизируется за 30 минут и составляет -0,208 мВ. Для электрода  $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2\text{-Co}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  значение бестокового потенциала не установилось и за 310 минут, бестоковый потенциал в данном случае возрастает от -0,302 до -0,191 мВ.

Установлено, что поверхность электродов DSE более мелкодисперсна и равномерна по сравнению с электродами DSA. Следует отметить, что на поверхности электродов DSA значительно меньше трещин, что может положительно сказаться на коррозионной стойкости данных электродов.

Таким образом в результате проделанной работы установлены физико-химические характеристики полученных композиционных оксидных слоёв керамических электродов  $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$  и  $\text{IrO}_2\text{-RuO}_2\text{-TiO}_2/\text{Ti}$ .

*Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках реализации федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы», СОГЛАШЕНИЕ О ПРЕДОСТАВЛЕНИИ СУБСИДИИ № 14.574.21.0096 от 22 августа 2014 г.*

## ОРГАНИЗАЦИЯ ВОДОБОРОТА В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Колесников В. А., Ильин В. И., Губин А. Ф.

*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева 125047 Россия, Москва, Миусская пл. 9; тел/факс: 8-499-978-61-70, e-mail: lera@mustr.ru*

При создании водооборотных систем выбор рационального метода очистки сточных вод определяется физико-химическими показателями воды, используемой в гальваническом производстве (ГП). Сравнение ее показателей с показателями воды, сбрасываемой в водные объекты различного значения показывает, что наиболее жесткие требования предъявляются к воде, используемой в ГП, по таким показателям как сульфат-, хлорид- и нитрат-ионы, что требует корректировки, в первую очередь, солевого состава обрабатываемой воды. Поэтому организация водооборота предусматривает периодическую дополнительную обработку воды, после промывочных операций, направленную в основном на снижение содержания растворенных минеральных солей.

Анализ научно-технической и патентной литературы, а также результаты экспериментальных исследований по использованию флотационных, электрохимических, сорбционных и мембранных процессов в практике водоочистки ГП, показали, что прогрессивным направлением, связанным с созданием водооборотных систем, является использование электромембранных аппаратов с различным числом камер, позволяющих осуществлять обессоливание сточной воды, корректировку значений, частичное снижение солесодержания с одновременным получением растворов кислоты или щелочи.

Так, использование трехкамерного электромембранного аппарата позволяет осуществлять обессоливание воды с одновременным получением 5–10 %-х растворов кислоты и щелочи. В этом случае энергоёмкость процесса зависит от исходного солесодержания. Например, при увеличении исходной концентрации сульфата натрия с 1 до 10 г/л при остаточной концентрации соли в обессоленной воде 0,1 г/л, энергоёмкость процесса увеличивается с 0,3 до 1,5 кВт · ч/м<sup>3</sup>.

Сочетание электромембранных процессов с электрофлотацией в одном аппарате позволяет осуществлять как безреагентное формирование, так и извлечение из сточных вод частиц дисперсной фазы малорастворимых соединений тяжелых и цветных металлов до остаточных концентраций в очищенной воде 0,05–0,1 мг/л.



Дополнительные возможности для уменьшения солесодержания сточных вод открываются при использовании многокамерных электромембранных аппаратов – электродиализаторов. В которых, наряду с снижением содержания растворенных минеральных солей, осуществляется их конверсия в кислоту и щелочь, а также происходит изменение величины рН обессоленной воды до нейтральных значений.

Как показали результаты экспериментальных исследований по обессоливанию гальванических сточных вод промышленных предприятий, при исходном солесодержании воды от 0,4 до 1,5 г/л после электродиализа в оптимальных условиях солесодержание воды достигает значений от 0,02 до 0,1 г/л. Очищенная сточная вода по своим физико-химическим показателям удовлетворяет требованиям ГОСТ 9.314-90 для воды 2-й категории и может быть использована при промывке деталей и приготовления электролитов и растворов для технологических операций подготовки поверхности деталей к покрытию (травление, декапирование, обезжиривание и др.).

Результаты, полученные на основании выполненных исследований, позволили разработать новые технические решения, обеспечивающие локализацию химически опасных жидких отходов, и организовать системы водооборота от отдельных технологических процессов за счёт использования экологически обоснованных мало-водных схем промывок изделий от растворов и электролитов. При этом обосновано применение каскада из 3-х ванн улавливания, снабженных электромембранными модулями.

Организация водооборота осуществляется следующим образом. Загрязненная промывная вода из первой ванны улавливания поступает на систему доочистки после того, как концентрация основного компонента в третьей ванне улавливания достигнет допустимого значения. Промывная вода из второй ванны улавливания поступает в первую ванну, а вода из третьей ванны – во вторую. После доочистки и обессоливания очищенная промывная вода поступает в третью ванну улавливания. В зависимости от физико-химических показателей очищаемой воды ее доочистка осуществляется с применением электрофлотационных, сорбционных и фильтрационных методов.

Использование системы водооборота позволит обеспечить сокращение расхода воды на промывочные операции и химических веществ, расходуемых для приготовления рабочих составов электролитов и растворов; регенерацию рабочих электролитов и промывной воды; рекуперацию и утилизацию кислот, щелочи и металлов; снижение нагрузки на очистные сооружения.

## ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМИНИЕВЫХ АНОДОВ ПРИ ЖЕЛЕЗНЕНИИ

Коротков В.В.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9;  
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333,  
Москва, Ленинский пр.,59; vk-1@yandex.ru*

Для того, чтобы алюминий мог быть использован при железнении в качестве анодного материала, необходимо обеспечить его работу в режиме растворимого анода. В противном случае анодный процесс не только идёт с высоким напряжением, но и сопровождается нежелательным окислением ионов двухвалентного железа до трёхвалентного состояния. Деполяризатором анода служат хлорид ионы. Их источником могут быть разные соединения, например, хлорид натрия, но поскольку при растворении будет накапливаться алюминий, то из соображения минимизации изменения качественного состава раствора возьмём хлорид самого алюминия. Согласно литературным данным, электролиты железнения допускают до 100 г/л солей алюминия [1].

На рис. 1 показана зависимость напряжения на ячейке от добавления хлорида алюминия (доля поляризации анода в этом напряжении отдельно не замерялась) при анодной плотности тока 0,1 А/дм<sup>2</sup>, комнатной температуре, рН исходного раствора 2,0 с содержанием железного купороса 200 г/л. В сернокислом растворе без хлоридов анод работает, как известно, с образованием пористой нерастворимой плёнки, при этом напряжение на ячейке составляет более 15 вольт. Растворение анода происходит крайне неравномерно, преимущественно у кромки электролита на границе с воздухом. При добавлении малых количеств хлоридов анод работает неустойчиво: частично – как растворимый, частично – как нерастворимый. Устойчивое растворение достигается при добавлении более 15 г/л хлористого алюминия, тогда общее напряжение на ячейке составляет менее 1 В. При этом алюминий растворяется более-менее равномерно по всей площади, а не только на границе с воздухом.

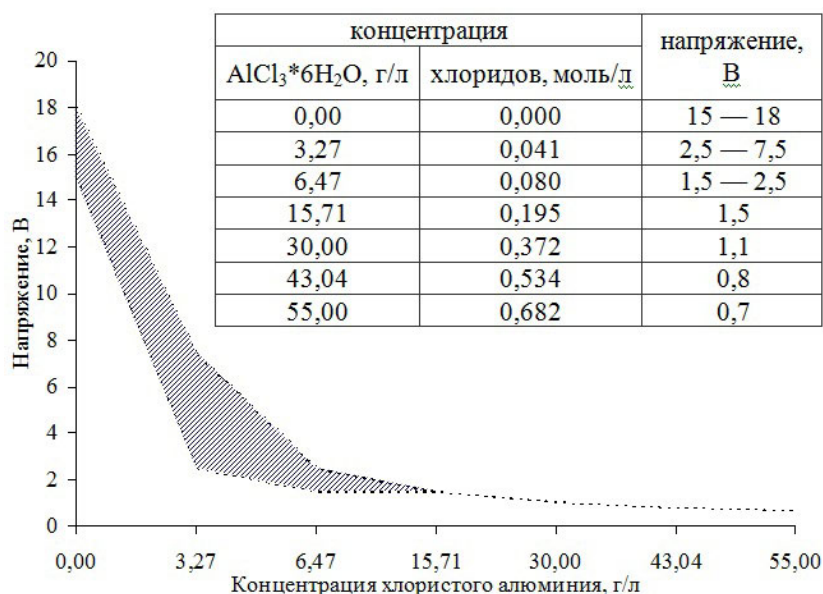
Область применения алюминиевых анодов ограничена по рН

электролита примерно до 2,0-2,5 в зависимости от условий работы. При более высоких рН наблюдается включение продуктов гидролиза в катодный осадок. Поэтому алюминиевые аноды неприменимы для железнения из слабых кислотных электролитов.

Потенциальным применением алюминиевых анодов является электроосаждение высокочистого железа. Известно, что железо высокой чистоты является достаточно дорогим веществом. В качестве анодного материала его можно заменить алюминием, более дешёвым, но содержащим ещё меньше примесей.

### Литература

1. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами (учебное пособие). - М.: Химия, 1979. - 351 с.



**Рис. 1.** Влияние концентрации хлорида алюминия на суммарное напряжение на электролитической ячейке

# **ИННОВАЦИОННЫЕ РЕШЕНИЯ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ СИСТЕМ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Ильин В.И., Кисиленко П.Н., Колесников В.А.

*Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл. 9;  
тел/факс: 8-499-978-61-70, e-mail: lera@muctr.ru*

Принципиально новый подход осуществлен к основам разработки и проектирования систем очистки сточных вод и очистных сооружений, которые позволяют отказаться от использования в технологических схемах традиционного оборудования в виде отстойников, камер хлопьеобразования и (во многих случаях) смесителей. Вместо них используются электрофлотационные аппараты, как наиболее эффективные и универсальные. Совмещение в одном аппарате различных процессов (коагуляция, флокуляция, электролиз, электрофлотация, разделение фаз, сбор и удаление пенного продукта) позволяет повысить эффективность очистки, упростить техническое обслуживание, сократить производственные площади очистных сооружений, снизить затраты электроэнергии, себестоимость водоочистки и отказаться от использования крупногабаритного оборудования в виде устройств для уплотнения суспензии осадка и механического обезвоживания (фильтр-пресс, барабанный вакуум-фильтр). Вместо которых используются простые и компактные устройства, осуществляющие прием и обезвоживание пенного продукта безнапорной фильтрацией. Площадь необходимая для размещения данных устройств, составляет от 25 до 40 % от площади стандартного оборудования той же производительности.

Практическое использование результатов научных исследований и разработок связано с решением различных задач (водоподготовка, очистка и доочистка промывных и сточных вод; регенерация, утилизация и обезвреживание отработанных растворов и электролитов; сбор, обезвоживание и утилизация осадка и пр.).

Научные исследования и разработки являются не только источ-

ником новых идей, но могут осуществляться на различных этапах инновационного процесса, будучи средством решения проблем, возникновение которых потенциально возможно на любой его стадии. В период с 2000 по 2013 гг. было выполнено более 80 работ, связанных с выпуском технологической, проектно-технической и конструкторской документации. На промышленных объектах внедрено более 30 водоочистных систем, в основе которых лежат электрофлотационные процессы и устройства по их осуществлению. Так, в июне 2007 года сданы в эксплуатацию очистные сооружения ФГУП ГМЗ «Салют» (г. Москва) по очистке отработанных растворов и сточных вод гальванического цеха от цветных металлов (Ni, Cr(III, VI), Cu, Pb, Fe, Al, Zn) и органических примесей. Мощность очистных сооружений – 20 м<sup>3</sup>/ч. Работы проводились под «ключ» без остановки основного производства. Состав очистных сооружений был полностью обновлен и насчитывает более 70 единиц оборудования. Работа очистных сооружений автоматизирована. Срок от начала разработки технологических решений до сдачи очистных сооружений в эксплуатацию составил 1,5 года.

Экономический эффект от внедрения разработок достигается за счет исключения платы предприятием за сверхнормативные сбросы загрязненных сточных вод, а социальный состоит в снижении негативного воздействия на окружающую среду за счёт предотвращения сброса загрязненных сточных вод в поверхностные водные объекты и защите здоровья населения в результате снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду. Результаты промышленной эксплуатации свидетельствуют об очистке сточных вод от загрязняющих компонентов до установленных нормативов, что подтверждается актом внедрения.

Для решения комплексной проблемы очистки жидких отходов гальванического производства от взвешенных, эмульгированных и растворённых примесей, разработано 6 модульных установок очистки воды МУОВ. В данном оборудовании помимо электрофлотации реализованы различные инновационные технологии, например жидкостная экстракция, мембранный электролиз. Конструктивная проработка МУОВ обеспечивает возможность их подбора под широкий спектр загрязненных сточных вод и позволяет решать проблемы улавливания и возврата в про-

изводство ценных продуктов (металлы, щелочи, кислоты), очистки до санитарных норм воды, предназначенной к сбросу в водные объекты. Оснащение МУОВ приборами автоматического контроля и управления процессом водообработки обеспечивают стабильность, высокую эффективность и надёжность их эксплуатации. Оборудование сертифицировано (гигиенический сертификат 77.01.03.Т.00642.01.4, сертификат соответствия № РОСС RU.АЕ63.В03850) а их изготовление осуществляется в соответствии с ТУ 485-9-050-02066492-2003.

## **КРОЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФАТНО-АММОНИЙНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА КАДМИРОВАНИЯ С ДИСПЕРГАТОРОМ НФ-М И ДОБАВКОЙ ЦКН-04**

Кравченко Д.В., Архипов Е.А., Смирнов К.Н.

ООО ПК «НПП СЭМ.М», 127427 г. Москва, ул. Б.Марфинская, 1,  
корп. 2, офис 8; +7(495) 978-9442, e-mail: npp-semm@yandex.ru

*Российский химико-технологический университет им.*

*Д.И.Менделеева,*

*125047 г. Москва, Миусская пл., 9, тел. (499) 978-5990*

Кроющая способность (КС) электролита является одной из важнейших его технологических характеристик. Эксплуатационные свойства многих изделий зависят от наличия покрытия в труднодоступных местах, таких как острые внутренние углы, глухие отверстия и т.п. Особенно актуальна проблема кроющей способности для бесцианидных электролитов кадмирования.

Среди бесцианидных лучшей кроющей способностью обладает сульфатно-аммонийно-уротропиновый электролит с добавкой диспергатора НФ, смачивателем ОП-7 и тиомочевинной. Иногда в состав раствора вводят еще и трилон-Б. Недостатками этого электролита являются сложность состава, плохая растворимость ОП-7, нестабильное качество диспергатора НФ. Однако даже у хорошо работающего электролита с диспергатором НФ кроющая способность не всегда отвечает требованиям для конкретного изделия.

На кафедре ТЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с ООО ПК «НПП СЭМ.М» разработана новая добавка ЦКН-04 для сульфатно-аммонийного электролита кадмирования, существенно повышающая его кроющую способность. Кроме того, на основе промышленно производимого диспергатора НФ разработана добавка «диспергатор НФ-М», имеющая стабильное качество и позволяющая отказаться от применения смачивателя ОП-7 в сульфатно-аммонийно-уротропиновом электролите кадмирования.

Для исследования кроющей способности этих электролитов и сравнения ее с КС цианидного электролита кадмирования нами применены две методики.

По первой методике электроосаждение кадмия проводилось в ячейке Хулла на медные катодные пластины в течении 15 минут при 0,5 А. В процессе электроосаждения фиксировалось время образования сплош-

ного слоя кадмия в области низких катодных плотностей тока.

По второй методике осаждение кадмия проводилось на стальную пластину шириной 20 и длиной 150 миллиметров, согнутую поперек вдвое таким образом, чтобы внутренний зазор составлял примерно 1 миллиметр. Режим осаждения: 1 А/дм<sup>2</sup>, время 30 минут. После осаждения покрытие подвергалось хроматной пассивации. Для осмотра пластина разгибалась; критерием оценки КС являлось процентное отношение площади внутренней поверхности образца, покрытой кадмием к общей внутренней поверхности.

В таблице приведены результаты исследования КС электролитов кадмирования.

Электролит	КС		Внешний вид покрытия
	сек.	% покр.	
Цианидный	<3	92	Светлое полублестящее
Сульфатно-аммонийно-уротропиновый с диспергатором НФ	15	83	Светлое полублестящее
Сульфатно-аммонийно-уротропиновый с диспергатором НФ-М	5	89	Светлое полублестящее
Сульфатно-аммонийный С ЦКН-04	<3	94	Светлое полублестящее

Результаты исследований показывают, что сульфатно-аммонийно-уротропиновый электролит с диспергатором НФ-М превосходит тот же раствор с обычным диспергатором по КС и незначительно уступает цианидному, а кроющая способность сульфатно-аммонийного электролита с добавкой ЦКН-04 не хуже цианидного.

Таким образом оба предложенных электролита с соответствующими добавками можно рекомендовать в качестве альтернативы цианидным электролитам для нанесения кадмиевых покрытий на ответственные и сложнопрофилированные изделия.

#### Литература

1. В.А.Ильин. Цинкование, кадмирование, лужение и свинцевание. Библиотечка гальванотехника, Л., «Машиностроение», 1977.;
2. Смирнов К.Н., Кравченко Д.В., Архипов Е.А. Кроющая способность электролитов кадмирования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2013, - Т. XXI, №4, с. 30-32.



## **ПУТИ СНИЖЕНИЯ ЗАТРАТ НА ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ МЕРОПРИЯТИЯ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ**

Кругликов С.С.

*Российский химико-технологический университет им.  
Д.И.Менделеева; Москва, 125047, Миусская пл., 9; тел.:  
8-499-978-59-90; E-mail: skruglikov@mail.ru*

В настоящее время затраты гальванического производства на осуществление природоохранных мероприятий и, в частности, их проектирование и строительство очистных сооружений весьма велики и составляют существенную долю всех затрат. Однако во многих случаях эти расходы можно многократно уменьшить. Конкретные пути достижения этой цели зависят, прежде всего, от того, создается ли гальванический цех или участок на базе уже работавшего ранее (т.е. речь идет о реконструкции, модификации и т.п.) или он создается на «пустом месте» и поэтому требуется новый проект, включающий и очистные сооружения и согласованный во всех инстанциях.

В первом случае какие-то очистные сооружения числятся (хотя, возможно, давно не находятся в полном порядке). В этом случае возможный путь снижения затрат – применение погружных электрохимических модулей в сочетании с ваннами непроточной промывки (ваннами улавливания) для снижения нагрузки на имеющиеся очистные сооружения. При небольшой производственной программе ( $\leq 1\text{ м}^2/\text{час}$ ) можно обойтись без очистных сооружений, оставив только отстойник.

При организации гальванического цеха заново снижение затрат достигается путем уменьшения расчетной нагрузки на очистные сооружения, например, по ионам тяжелых металлов, в несколько (до 10) раз, и объема стоков (до 3-х кратного). Такое снижение становится возможным, если предусмотреть установку ванн улавливания с ПЭ-Мами после ванн покрытия.

Дополнительным эффектом от внедрении ПЭМов будет снижение расхода химикатов и качества образующихся твердых отходов.

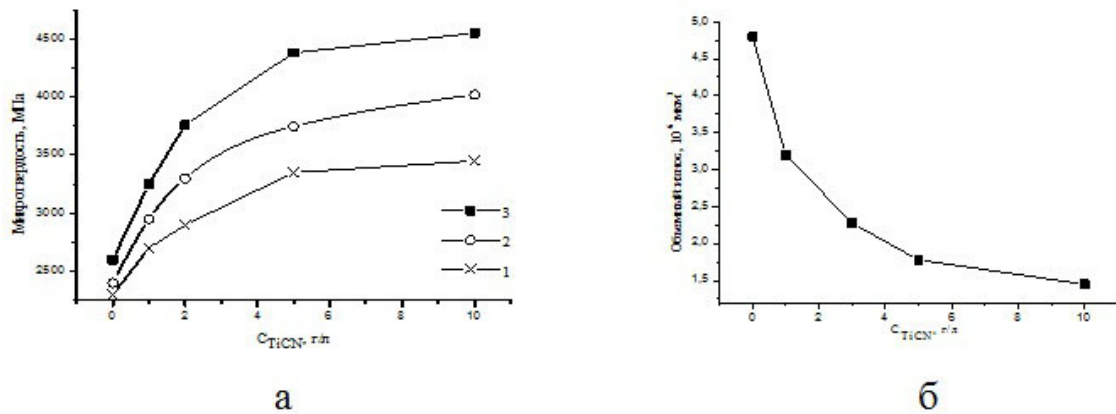
## ЭЛЕКТРОСАЖДЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Кушнер Л.К., Хмыль А.А., Дежкунов Н.В.

*Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 6 +375172938898, kushner@bsuir.by*

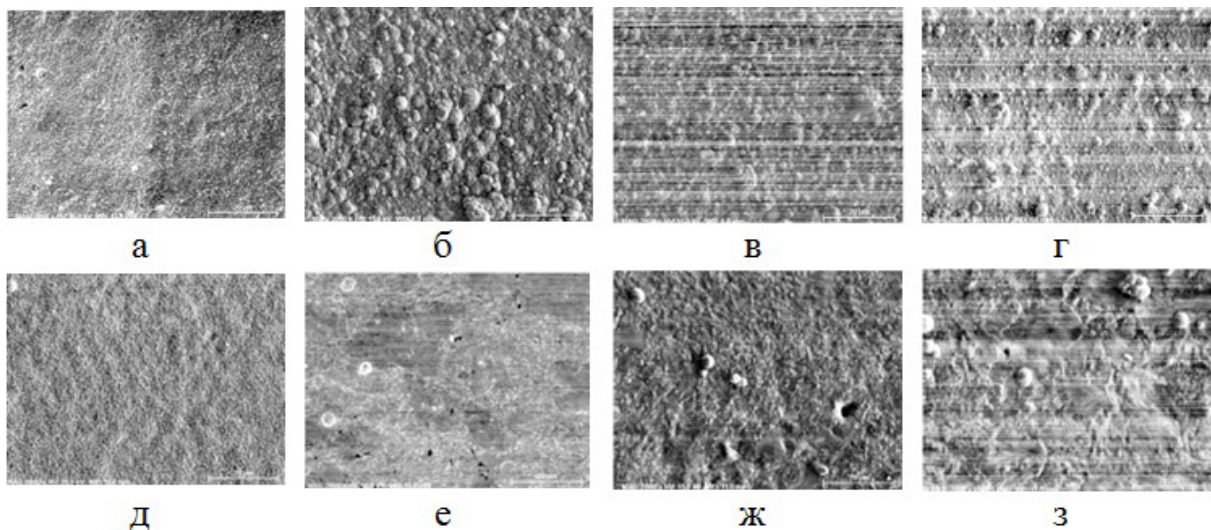
Повышение уровня дисперсности второй фазы при формировании композиционных электрохимических покрытий (КЭП) позволяет снизить пористость и шероховатость осадков, повысить равномерность распределения частиц, твердость и износостойкость покрытий, расширить технологические возможности процесса электроосаждения вследствие повышенной стойкости к коагуляции и низкой седиментации наночастиц в электролите. Электроосаждение КЭП на основе никеля проводили в сульфатно-хлоридных электролитах на постоянном и периодическом токе частотой 0,1-1000 Гц при воздействии ультразвуковых колебаний (УЗК) частотой 35 кГц и интенсивностью 0,2-1,5 Вт/см<sup>2</sup>.

Исследованы закономерности соосаждения никеля и наночастиц карбонитрида титана (80 нм) на постоянном и периодическом токе. Установлено, что введение в состав сульфатно-хлоридных электролитов никелирования 1-10 г/л карбонитрида титана (80 нм) состава TiC<sub>0,3</sub>N<sub>0,35</sub> приводит к формированию КЭП с содержанием дисперсной фазы 0,01-3,7 масс.%, которое зависит от ее концентрации в электролите, природы электролита, катодной плотности тока, интенсивности ультразвука, повышению микротвердости на 25-80% (рис. 1), износостойкости – в 1,5-3 раза, снижению коэффициента трения и скорости коррозии. Большая удельная поверхность наночастиц (14 м<sup>2</sup>/г) обеспечивает их высокую адсорбционную способность, что облегчает внедрение частиц в осадок, и существенное влияние на его структуру и свойства. Электроосаждение в ультразвуковом поле способствует диспергированию нанопорошка в электролите, более равномерному распределению дисперсноупрочняющей фазы в осадке, снижению пористости и тока коррозии, повышению микротвердости и триботехнических свойств покрытий и интенсификации процесса электролиза.



**Рис. 1.** Влияние состава электролита и режима электролиза на микротвердость (1 - электролит Уоттса; 2 - электролит Уоттса, УЗК  $I=0,8$  Вт/см<sup>2</sup>; 3 - электролит с сульфатом натрия) (а) и износостойкость (б) композиционных покрытий на основе никеля (электролит Уоттса,  $i=5$  А/дм<sup>2</sup>)

Осаждение в нестационарных режимах электролиза позволяет управлять структурой (рис.2) и свойствами композиционных покрытий. Изменение параметров импульсного и реверсированного тока приводит к увеличению микротвердости покрытий до 4500-6000 МПа, снижению величины объемного износа в 1,5-5 раз, скорости коррозии – в 1,3-3 раза.



а - постоянный ток; б - постоянный ток, УЗК  $I=0,12$  Вт/см<sup>2</sup>;  
 в - постоянный ток, УЗК  $I=0,6$  Вт/см<sup>2</sup>; г - постоянный ток, УЗК  $I=1,0$  Вт/см<sup>2</sup>; д - импульсный ток  $q=2$ ,  $f=10$  Гц; е - импульсный ток  $q=3,3$ ,  $f=10$  Гц; ж - импульсный ток  $q=5$ ,  $f=10$  Гц; з - импульсный ток  $q=10$ ,  $f=10$  Гц

**Рис. 2.** Влияние условий формирования на структуру композиционных покрытий (5 г/л TiCN,  $i_{cp} = 5$  А/дм<sup>2</sup>)

## **КОНТРОЛЬ ПАЯЕМОСТИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ОЦЕНКИ СИЛЫ СМАЧИВАНИЯ**

Ланин В.Л., Хмыль А.А., Василец В.К.

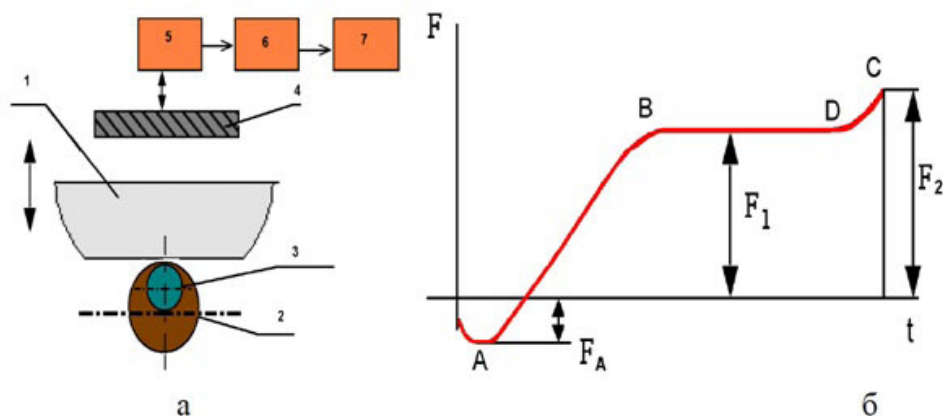
*Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 6 +375172938898, vlanin@bsuir.by*

Функциональные гальванические покрытия на основе благородных металлов – серебра и золота, а также сплавов олова получили большое распространение в производстве изделий электроники. Развитие электроники ориентировало технологию гальванических покрытий в направлении получения функциональных материалов с заданными электрофизическими, технологическими и коррозионно-стойкими свойствами. Наряду с общими требованиями к гальваническим покрытиям, такими как механическая прочность, беспористость, стойкость к атмосферным и коррозионным воздействиям, предъявляются особые требования к их электрофизическим параметрам: удельному и контактному сопротивлению, а также к технологическим свойствам покрытий, обеспечивающих свариваемость и паяемость.

Дефекты паяных соединений являются одними из наиболее характерных и трудно выявляемых при сборке электронных модулей. Вероятность возникновения таких дефектов возрастает при переходе к бессвинцовым технологиям. Для минимизации дефектов паяных соединений необходим входной контроль компонентов и комплектующих. При этом оценка паяемости выводов компонентов и функциональных покрытий печатных плат является одной из наиболее важных технологических операций.

Анализ методов оценки паяемости функциональных покрытий показал, что в международной практике испытания на паяемость регламентируют стандарты IPC j-STD 002/003, в которых используется метод погружения в расплавленный припой. Разработан метод оценки паяемости, основанный на прямом измерении сил смачивания и времени смачивания. Ванна с припоем 1 поднимается вверх с помощью привода 2 и кулачка 3, при этом в нее погружается исследуемый образец 4 с покрытием, закрепленный на датчике (рис.1, а). Датчик 5 тензометрического типа преобразует силу смачивания в электрический сигнал, который после усилителя 6 подается в ком-

пьютер 7. Пока образец не нагрет, смачивание отсутствует, на образец действует только выталкивающая сила припоя  $F_a$ . При полном смачивании покрытия фиксируется значение силы смачивания  $F_1$ , при отрыве образца – сила смачивания  $F_2$ , по которым рассчитывается угол смачивания (рис. 1, б). Скорость погружения образцов выбирается в пределах 0,2–0,4 мм/с, время погружения 4–5 с, глубина 0,8–2,0 мм.



**Рис. 1.** Схема (а) и кривая (б) контроля сил смачивания

Мерой паяемости служат сила  $F_1$  и время  $t_1$ , за которое она достигает этого значения. Угол смачивания определяется как:

$$\cos(\theta) = \frac{F_1 + F_a}{F_2}$$

Для образцов покрытий сплавом Sn-Bi толщиной 6 мкм и размером 20×20 мм при глубине погружения 1 мм определены значения сил  $F_a$ ,  $F_1$  и  $F_2$  и вычислены значения краевого угла смачивания для исследованных припоев  $F_1=0,68$  Н,  $F_2=0,72$  Н (табл. 1).

Согласно европейского стандарта NF89400 припой ПОС61 по покрытию Sn-Bi имеет отличную паяемость, а для бессвинцовых припоев ПОМ-3 и SAC305 значение угла смачивания несколько выше, что соответствует хорошей паяемости для канифольных неактивированных флюсов.

# **ОРГАНИЗАЦИЯ СОВРЕМЕННЫХ ПРОИЗВОДСТВ ГАЛЬВАНО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ С ОЧИСТНЫМИ СООРУЖЕНИЯМИ**

Мазур В. А.

*Предприятие «РАДАН» (ООО)*

*190103, г. Санкт-Петербург ул. 8-я Красноармейская, 20а, лит. А*

*тел. +7 (812) 251-4917; тел./факс +7 (812) 251-1348*

*тел. +7 (911) 233-7916; тел.+7 (911) 916-0706*

*URL: [www.radan.su](http://www.radan.su) E-mail: [info@radan.su](mailto:info@radan.su) & [radan2000@mail.ru](mailto:radan2000@mail.ru)*

Гальванохимические производства являются одним из основных источников загрязнения окружающей природной среды.

Ежегодное повышение стоимости энергоносителей и платы за сброс загрязнений приводит к увеличению себестоимости выпускаемой продукции и является существенной затратной составляющей в бюджете предприятия.

Только комплексная реконструкция гальванического производства и очистных сооружений позволяет максимально учесть вопросы экономии энергоресурсов и минимизировать затраты на очистные сооружения.

Проекты на технологию гальванического производства и очистных сооружений нельзя рассматривать в отдельности. Иначе получится абсурдная ситуация, когда будут сэкономлены средства на гальванических линиях и резко увеличатся капитальные и эксплуатационные затраты на очистку стоков.

Чтобы найти золотую середину необходимо обязательно выполнять предварительные расчеты различных вариантов компоновки линий с целью снижения количества и класса опасности образующихся отходов на ОС с определением эффективности очистки стоков.

Требования к качеству очистки стоков во многом определяют компоновку линий и являются отправной точкой при проектировании гальванических производств.

На стадии проектирования необходимо учитывать удобство дальнейшей эксплуатации инженерных сетей и обслуживания линий (размещение технологических трубопроводов, вентиляционных воздуховодов и т.п.), а также предусматривать необходимое вспомогательное оборудование для повышения качества покрытий и срока

службы электролитов.

К такому оборудованию относятся кристаллизаторы, непрерывно удаляющие карбонаты из цианистых электролитов, фильтровальные установки для непрерывного удаления взвешенных веществ из электролитов, сепараторы для удаления масложиропродуктов из ванн химического обезжиривания, ванны или секции селективной очистки от примесей и т.п. Для приготовления и корректировки технологических растворов необходимо предусматривать оборудование, обеспечивающее удобство загрузки химикатов и их растворения (емкости с подогревом, эл.мешалками, насосами для перекачки и насосами-дозаторами для корректировки растворов).

Широкий выбор современных источников питания не создает проблем при комплектации линий выпрямительными агрегатами. Воздушное охлаждение агрегатов исключает необходимость проектирования системы оборотного водоснабжения для охлаждения выпрямителей. Однако для исключения окисления контактов необходимо предусматривать для охлаждения выпрямителей подачу воздуха из чистых помещений.

Для очистки вентиляционных выбросов лучше использовать скрубберы, которые просты и эффективны в эксплуатации (степень очистки 90-99%). Загрязненная вода со скрубберов направляется на очистные сооружения.

Использование вентиляционных испарителей позволяет исключить сброс на очистные сооружения промывные воды после хромирования.

Современное гальваническое производство требует значительных площадей. Однако опыт показывает, что размещение гальванических цехов в зданиях из легко возводимых конструкций позволяет сократить капитальные затраты на строительство до 5 раз.

В 2-3 раза можно сократить объем удаляемого от линий вентиляционного воздуха за счет использования в линиях крышек и вентилируемых манипуляторов и, следовательно, в 2-3 раза сэкономить расход теплоносителя для нагрева приточного воздуха.

Приобретение стандартных линий или подбор гальванических линий по принципу лишь бы «посадить» оборудование на имеющиеся свободные площади, может создать проблемы на следующем этапе, когда потребуются решение вопросов промбезопасности, экологии, в том числе, очистки стоков от установленных линий.

Технологическая схема очистки стоков определяется нормативными требованиями к качеству очищенной воды. Во многих регионах

установлены жесткие нормативные требования, что делает бессмысленным достижение требуемого качества воды для сброса очищенной воды в гор. коллектор или открытый водоём. В этих случаях целесообразнее предусматривать схемы с частичным возвратом воды в производство, организацию доочистки стоков на катионитовых фильтрах или бессточные схемы. Бессточные схемы требуют значительных капитальных затрат, поскольку технология очистки стоков предусматривает использование дорогостоящих обратноосмотических и выпарных установок. Организация бессточных схем возможна только после предварительного сокращения расхода воды.

На очистных сооружениях предусматривается оборудование из современных полимерных материалов, таких как полипропилен, полиэтилен, поливинилхлорид, стеклопластик.

Для перемешивания стоков с растворами реагентов и для приготовления реагентов предусматриваются мешалки с электроприводами которые позволяют исключить использование сжатого воздуха для перемешивания растворов.

Дозирование растворов реагентов на очистных сооружениях осуществляется в автоматическом режиме по показаниям рН-метров, хром-метров, циан-метров, что гарантировано обеспечивает поддержание заданных параметров и исключает перерасход реагентов.

Для обезвоживания осадка используются фильтр-прессы, которые позволяют получить менее влажный осадок, и не требуют установки дополнительного оборудования.

При наличии разнообразных методов и приемов очистки сточных вод, позволяющих решать экологические проблемы, необходимо рассматривать их индивидуально для каждого гальванохимического производства. Но главное одно - технология, экология и экономика должны рассматриваться совместно, так как они взаимосвязаны.

Необходимо понимать всю серьезность и ответственность принятия решений при выполнении реконструкции и модернизации гальвано-химического производства, поскольку все дальнейшие затраты на деятельность цеха, на решение экологических вопросов, возможность организации локальных систем очистки или замкнутых схем водопотребления напрямую зависят от того, насколько правильно спроектировано производство, верно рассчитаны и скомпонованы гальванохимические линии. А это и есть гарантия ввода в эксплуатацию современного производства с заданными параметрами.

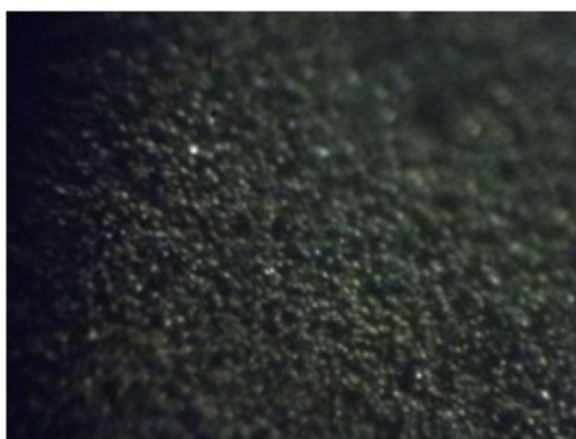


# **ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ, КАК СПОСОБ УСТРАНЕНИЯ ИЗБЫТОЧНОЙ ПАССИВАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛНОВОДОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ, НА ПРИМЕРЕ СТАЛИ МАРКИ 36Н**

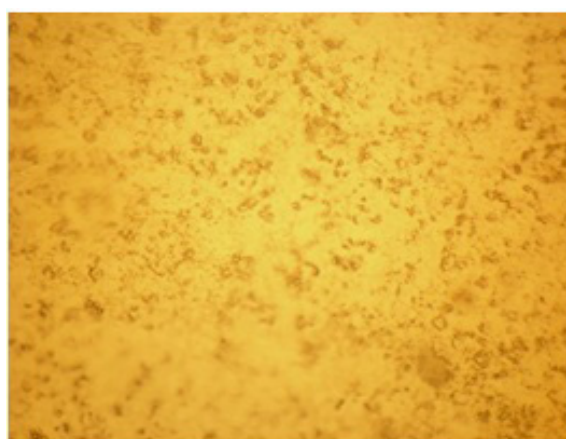
Моисеев Д.Н., Черткова Т.Б.

ОАО «НПО»СТРЕЛА», 300002, Россия, г. Тула, ул. М. Горького, 6, Тел.:  
+7(4872)47-05-60, Факс: +7(4872)34-11-26, E-mail: [strela@tula.net](mailto:strela@tula.net)

Химическое полирование принципиально отличается от механического полирования. Химическое полирование осуществляется растворами, содержащими активные добавки. Шероховатость поверхности деталей уменьшается или вовсе устраняется, при этом обработанная поверхность приобретает блеск. Химическое полирование позволяет существенно улучшить эксплуатационные характеристики деталей. Ультрамелкозернистая структура металлов и сплавов очень чувствительна к повышению температуры, поэтому перспективным методом обработки поверхности является химическое полирование, при котором большого нагрева поверхностного слоя не происходит, как, например, при механической или электроэрозионной обработке [1].



**Рис 1(а).** Внутренняя поверхность канала волновода после электроэрозионной обработки (сталь 36Н)



**Рис 1(б).** Химически отполированная поверхность волновода (сталь 36Н)

В результате электроэрозионной обработки поверхность деталей приобретает некоторые изменения: происходит расплавление и

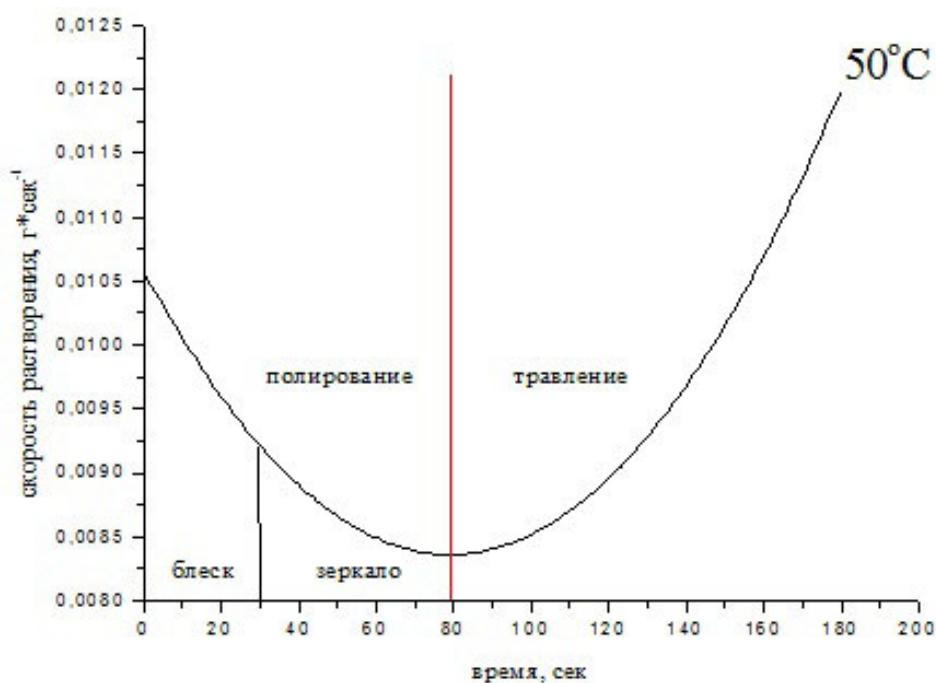
испарение разрядом частиц металла из обрабатываемой детали в диэлектрической среде. При этом поверхностный слой металла, в зависимости от задаваемых параметров и режимов обработки, глубиной 15-40 мкм претерпевает структурные изменения по химическому составу и твердости.

Для получения высокоточных изделий, электроэрозионную обработку используют только в качестве черновой обработки, после чего различными средствами и инструментами полученную поверхность доводят до требуемой чистоты обработки и твердости. При этом было выявлено, что после электроэрозионной черновой обработки и последующей доводки поверхности весь поверхностный слой металла с измененной структурой удаляется при механической ее обработке – шарошении, доводке, полировке [2].

Последнее обстоятельство особенно актуально, когда есть необходимость в гальваническом нанесении металлического покрытия на поверхность обработанной детали [3], в случае, например, с волноводами.

Изменения эти связаны с образованием микротрещин и фрагментарного оксидирования, избыточной пассивацией поверхности, вплоть до образования оплавленного слоя на материале [4]. На рисунке (рис. 1(а)) показана поверхность внутреннего канала волновода после электроэрозионной обработки. Измененная таким образом поверхность деталей не покрывается равномерно гальваническим покрытием, местами покрытие вообще отсутствует. При этом обычная, предусмотренная технологическим процессом, подготовка поверхности канала волноводов оказывается неэффективной. Следует отметить, что сложная конфигурация каналов волновода очень осложняет процесс механической доводки поверхности. Поэтому перед авторами возникла задача химическим способом довести канал волновода до приемлемого состояния для непосредственного нанесения гальванического покрытия. При этом, обработку нужно произвести таким образом, чтобы сохранились геометрические характеристики детали. Попытки использовать травильные растворы для подготовки поверхности не принесли желаемого результата – поверхность растворяется, изменяются геометрические характеристики отверстий деталей, гальваническое покрытие плохо сцеплено с поверхностью местами отслаивается. Ранее авторами, было установлено, что для устранения эффекта пассивации хорошо подходят соответствующие полировальные растворы, с экспериментально установленным

соотношением компонентов смеси и температурно-временным режимом обработки [5]. Одним из главных преимуществ химического полирования является его простота. Химическому полированию легко поддаются детали сложной конфигурации и те детали, механическое полирование которых невозможно [6]. Поэтому тот же подход решили использовать и в данном случае. Экспериментально был подобран состав для химического полирования стали 36Н и изучена кинетика растворения металла в данном составе. На основе анализа кинетических закономерностей растворения образца в полировальном растворе при разных температурах подобраны наиболее оптимальные условия процесса.



**Рис 1(а).** Кинетика растворения 36Н в полировальном растворе

Рассмотрим кинетику растворения стали марки 36Н в полировальном растворе, типа  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4 - \text{CH}_3\text{COOH}$  (рис. 2). Из графика видно, что скорость растворения образца сначала падает, достигая своего минимума, а затем возрастает. В момент, когда скорость реакции начнет возрастать, процесс полирования поверхности заканчивается и начинается процесс травления, что подтверждается множественными фотографиями микроструктуры поверхности обрабатываемого образца. Экспериментально установлено, что оптимальное время полирования волновода в полировальном растворе

при 50 °С составляет 30 секунд. При этом внутренняя поверхность отверстий деталей полностью депассивируется, выравнивается, приобретая матовый блеск рис.1(б). Полировать до зеркального блеска, как показал эксперимент, нет необходимости.

**Литература:**

1. Акимов Г.В. Основы учения о коррозии и защите металлов. - М.: Металлургиздат, 1946.
2. Патент РФ №2466834, 12.01.2011.
3. Frauchiger V.M. Schlottig F., Gasser B., Textor M. Anodic plasma-chemical treatment of CP titanium surfaces for biomedical applications. // *Biomaterials*. 2004. - Vol. 25. № 4. - P. 593-606.
4. Kim K.-H., Ramaswamy N. Electrochemical surface modification of titanium in dentistry // *Dental Materials Journal*. 2009. - Vol. 28. № 1. - P. 2036.
5. Моисеев Д.Н., Черткова Т.Б. Устранение эффекта избыточной пассивации поверхности волноводов, изготовленных методами электроэрозионной обработки на примере ЛС-59 // Тезисы докл. IV Международной конференции Российского Химического Общества им. Д.И.Менделеева. Москва, 2012. С.250-252.
6. Баранова Л.В. Металлографическое травление металлов и сплавов. - М.: Металлургия, 1986, 256-271.

# ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ НИКЕЛЯ И ЖЕЛЕЗА В СУЛЬФАТНО-ОКСАЛАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ Cr(III) НА НАВОДОРОЖИВАНИЕ ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ И СТАЛЬНОЙ ОСНОВЫ

<sup>1</sup> Паутов Д.В., <sup>1</sup> Ляхов Б.Ф., <sup>1,2</sup> Поляков Н.А., <sup>1</sup> Данилов А.И.,  
<sup>2</sup> Ветлугин Н.А., <sup>2</sup> Баев М.М.

<sup>1</sup> *Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский просп., 31, корп. 4, тел.: +7(495)9554607, e-mail: grottopna@mail.ru*

<sup>2</sup> *РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9*

В процессе гальванического нанесения хромовых покрытий неизбежно загрязнение электролита хромирования ионами различных металлов. Наиболее часто этими металлами являются медь, никель, железо. Появление примесей этих металлов в электролите хромирования может вызывать изменение состава получаемого покрытия и, соответственно, его функциональные свойства. Нами было изучено влияние добавок никеля и железа в примесных концентрациях в сульфатно-оксалатный электролит Cr(III) на одну из важнейших характеристик процесса хромирования – наводороживание покрытий и стальной основы. Сульфатно-оксалатный электролит хромирования на основе соединений Cr(III) является реальной альтернативой высокотоксичному стандартному электролиту хромирования [1, 2].

С ростом концентрации никеля в электролите его содержание в покрытии монотонно возрастает и при 10 г/л достигает 13 мас.%. Во всем диапазоне концентраций никеля в исследуемом электролите хромирования, количество водорода в получаемых осадках Cr-Ni практически не зависит от катодной плотности тока. При низких концентрациях никеля до 0,5 г/л содержание водорода в покрытиях толщиной порядка 10 мкм имеет ярко выраженный максимум и достигает 37 см<sup>3</sup>/г во всем диапазоне катодных плотностей тока. При дальнейшем увеличении концентрации никеля, наводороживание тонких Cr-Ni покрытий снижается и достигает значений наводороживания чистых хромовых покрытий – 28-30 см<sup>3</sup>/г. Для покрытий толщиной около 20 мкм ярко выраженного максимума наводороживания при низкой концентрации никеля электролите не наблюдается, во всем диапазоне концентраций никеля содержание водорода в

получаемом покрытии составляет около 29-32 см<sup>3</sup>/г.

Наличие никеля в сульфатно-оксалатном электролите Cr(III) увеличивает наводороживание стальной основы. С ростом концентрации никеля в электролите растет количество водорода в стали. Так при содержании никеля в электролите 2-10 г/л наводороживание стальной основы возрастает в 3-7 раз, относительно электролита без примеси, и составляет 0,0012-0,0028 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup> при катодной плотности тока 40-50 А/дм<sup>2</sup> и увеличивается в 3-4 раза до 0,0016 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup> при 60 А/дм<sup>2</sup>.

Железо (Fe<sup>2+</sup>) в сульфатно-оксалатный электролит вводили в количестве до 5 г/л по металлу, что соответствует содержанию железа в получаемом покрытии до 65% масс. Низкая концентрация железа в электролите до 0,1 г/л, незначительно влияет на наводороживание получаемых осадков Cr-Fe. С увеличением толщины покрытия происходит незначительное уменьшение наводороживания в диапазоне 29-34 см<sup>3</sup>/г. Дальнейшее увеличение концентрации железа в электролите вызывает снижение количества водорода в покрытии до 19-21 см<sup>3</sup>/г.

Железо в сульфатно-оксалатном электролите Cr(III) способствует увеличению наводороживания стальной основы до 0,0097 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>, что почти в 20 раз больше, чем при хромировании из сульфатно-оксалатного электролита без примесей.

Таким образом, появление в сульфатно-оксалатном электролите Cr(III) примесей никеля и железа приводит к их соосаждению с хромом на катоде с образованием соответствующих сплавов без изменения внешнего вида покрытий. Изменение химического состава осадков в свою очередь может вести к увеличению наводороживания покрытий и стальной основы.

### *Литература*

1. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. // Защита металлов. – 1998. Т. 34. № 2. – С. 117-122.
2. Safonova O.V., Vykhodtseva L.N., Polyakov N.A., Swarbrick J.C., Sikora M., Glatzel P. and Safonov V.A. // Electrochimica Acta. 2010. V. 56. Iss. 1. – P. 145-153.

# НАВОДОРОЖИВАНИЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ Ni-P ПОКРЫТИЙ

<sup>1</sup>Петрушова О.Ю., <sup>1</sup>Цупак Т.Е., <sup>2</sup>Крутских В.М., <sup>2</sup>Ляхов Б.Ф.

<sup>1</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9;

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, РАН; 119071, Москва, Ленинский просп., 31

Водород, включаясь в структуру осаждаемого слоя металла, придает хрупкость покрытию, отрицательно сказываясь на механических свойствах как основного металла, так и покрытия.

Степень наводороживания медной основы и металлических электролитических осадков Ni-P, осажденных из сульфатно-хлоридного электролита с аминокислотой [1], была исследована термическим вакуумно-десорбционным методом при 400°C. Степень наводороживания медной основы составляла  $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{г}$ .

Существенное влияние на степень наводороживания сплава оказывает  $i_k$  (рис.).

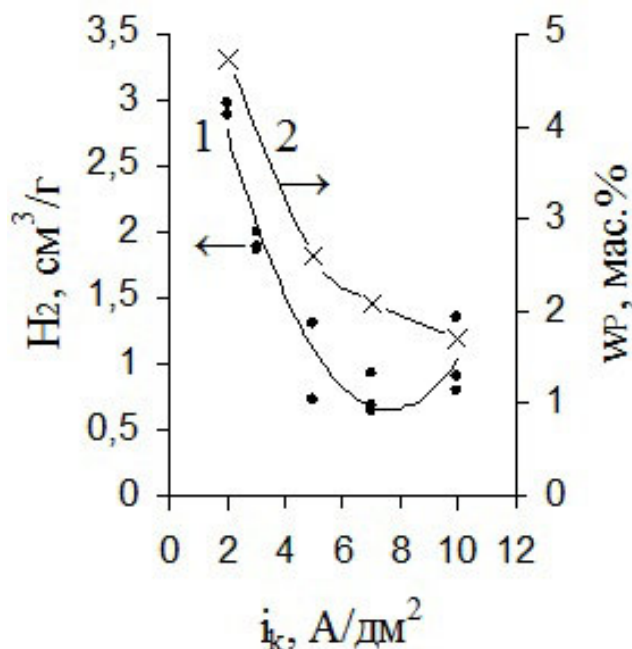


Рис. 1. Зависимость содержания водорода (кр. 1) и фосфора (кр. 2) в покрытии сплавом Ni-P ( $\delta=24\text{мкм}$ )  $i_k$

оказывает  $i_k$  (рис.).

С увеличением  $i_k$  от 2 до 10 А/дм<sup>2</sup> содержание водорода в свежесосажденных покрытиях проходит через минимум при 7 А/дм<sup>2</sup>. Аналогичная зависимость приведена в [2] для электроосажденного никеля. При введении органических добавок лаурилсульфата натрия и сахарина в электролит содержание водорода в покрытии значительно снижается с 13,9 до 3-3,5 см<sup>3</sup>/г ( $\delta = 10 \text{ мкм}$ ). При хранении на воздухе водород улетучивается

из всех исследованных покрытий. Так количество  $H_2$ , включенного в Ni-P покрытие ( $7 \text{ A/дм}^2$ ,  $\delta = 10 \text{ мкм}$ ), за месяц снизилось в 10 раз. Зависимости содержания фосфора в покрытии (кр.2) и количества включенного водорода (кр.1) от  $i_k$  имеют сходный характер.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания.*

**Литература:**

1. Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е. Гальванотехника и обработка поверхности, 2014. Т.22, №1.С.16-23.
2. Садаков Г.А. Технология гальванопластики. М: Машиностроение, 1979. С. 74



## ФИЛЬТРОВАЛЬНЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Рубан Д.А

ООО ТД «Элма»; (812)490-75-03, [info@td-elma.ru](mailto:info@td-elma.ru)

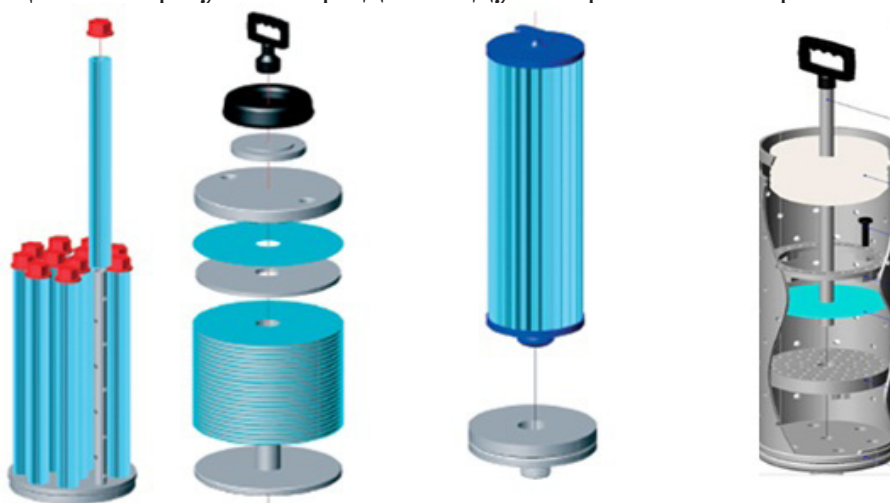
Одним из требований, необходимых для высокого качества покрытия является чистота электролита. Этот показатель влияет и на скорость осаждения, особенно в таких процессах, как никелирование и меднение.

Современные Фильтровальные установки изготавливаются из кислотостойких материалов (пластик) (PP и PVDF) и предназначены для фильтрации гальванических ванн при максимальной температуре до 90°C. Большинство из них состоит из: центробежного насоса, каркаса, фильтровальной колбы и эластичных соединительных шлангов.

В качестве фильтрующих элементов могут использоваться диски, картриджи, мешки, гофрированные картриджи повышенной грязеемкости, выполненные из различных материалов, и маслофильтры «Спагетти».

В процессе организации фильтрации нередко на предприятии возникает вопрос: Каким образом оптимизировать выбор фильтрующего элемента?

Перед принятием решения о запуске той или иной системы фильтрации в первую очередь следует проанализировать раствор,

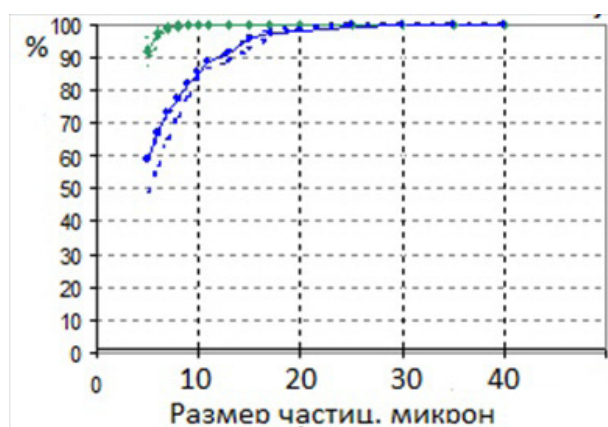


подлежащий обработке: количество и размеры включений, скорость их образования, объем подлежащего фильтрации раствора, степень требуемой очистки.

В действительности выбор фильтрующих элементов достаточно широк, но следует руководствоваться следующими критериями:

- Химическая совместимость фильтра с рабочим раствором
- площадь фильтрации фильтрующего элемента
- улавливающая способность (масса задержанных твердых включений)
- гидравлическое сопротивление фильтра.

Химическая совместимость фильтра и жидкости определяется на основе таблиц, предоставляемых поставщиками. Площадь фильтрации – совокупность площади фильтрующего материала, соприкасающейся в жидкостью. Обычно этот параметр также



**Рис. 1.** Кривая засорения фильтрующих элементов

указан в сопроводительной документации на фильтрующий элемент.

Улавливающая способность иллюстрируется кривой засорения (методика стандартов EN 13343-2, ISO 19438). На рис. 1. представлена кривая, построенная в рамках проводимых в рамках нашей компании испытаний нескольких фильтрующих элементов.

Следует отметить, что форма этой кривой, а также эффективность (% удаления частиц из жидкости), зависит от условий теста, жидкости и загрязнений.

Гидравлическое сопротивление фильтрующего элемента определяется по закону Дарси. Закон фильтрации устанавливает линейную зависимость между объемным расходом жидкости и гидравлическим градиентом (уклоном, перепадом давления) в пористых средах.

$$Q = F \cdot v = \frac{kF(p_1 - p_2)}{mL}, \text{ где:}$$

Q - объемный расход жидкости; F - площадь поперечного сечения

образца или эффективная площадь рассматриваемого объема пористой среды;  $v$  - скорость фильтрации жидкости или газа;  $k$  - Коэффициент проницаемости среды;  $(p_1-p_2)$  - разность давлений, созданных на концах испытуемого образца;  $m$  - абсолютная вязкость жидкости;  $L$  - длина фильтрующей части породы

Другой подход для определения гидравлического сопротивления - измерение общего перепада давления до и после фильтрующего элемента. Чем меньше гидравлическое сопротивление - тем лучше, т.к. существует возможность использования менее мощного насоса и как следствие снижение энергопотребления всей гальванической линии.

Обычно при использовании однотипных фильтрующих элементов с увеличением площади фильтрации увеличивается гидравлическое сопротивление, поэтому окончательный выбор является компромиссом между всеми перечисленными факторами и зависит от исходных данных обрабатываемой жидкости.

#### *Литература:*

1. "Solid-liquid separation - Specifications for defining solid-liquid separation equipment", AFNOR, Saint-Denis, (F).
2. D.B. Purchas and K. Sutherland (2002), "Handbook of Filter Media", 2nd edition, Elsevier Advanced Technology, Oxford (UK).
3. Международные стандарты EN 13343-2, ISO 19438
4. Технические материалы фирмы La Fonte.

## ОСАДИТЕЛИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

<sup>1</sup>Сабуров К.И., Шмид Ф.

<sup>1</sup> ООО «Банг и Бонсомер», 125124, Москва, ул. Правды, 26,  
Тел.: +7(495)258 40 40, e-mail: Kirill.Saburov@bangbonsomer.com;  
*Färber & Schmid AG, Lerzenstrasse 19 A CH- 8953 Dietikon 1;*  
Тел.: +41 0 43 322 40 40, e-mail: fschmid@faerber-schmid.ch

Многие современные процессы обработки поверхности металлов используют сильные комплексообразующие компоненты, являющиеся причиной появления очень стабильных комплексных соединений ионов тяжелых металлов в образующихся стоках. Благодаря постоянно улучшающимся технологиям промывок деталей концентрация ионов металлов, солей и органических компонентов ванн в промывных водах возрастает. Данные усовершенствования направлены на повышение качества получаемых покрытий и снижения влияния на окружающую среду. В тоже время использование новых компонентов, часто в значительно больших концентрациях, создает новые проблемы и испытания для специалистов по очистке промышленных стоков.

Классический подход к обработке стоков отрасли обработки металлических поверхностей был установлен в книге Людвиг Хартингера. Надо отметить, что во многом данный подход уже устарел. До последнего времени для осаждения ионов тяжелых металлов в виде нерастворимых сульфидов в сточных водах гальванопроизводств использовались два осадителя: сульфид натрия и диметилдиэтилкарбамат натрия. Оба продукта имеют значительные недостатки в применении, которые стимулировали дальнейший поиск в области более эффективных и безопасных осадителей.

Результатом таких поисков и разработок стал Diplexin AM 550. Он же стал первым продуктом в целой линейки подобных осадителей. Благодаря своей сшитой или сетчатой структуре данный сульфополимер стоек к гидролизу в слабых или даже умеренно сильных кислотах. С точки зрения практики применения это позволяет использовать данный продукт в кислой среде ( $\text{pH} > 2,5$ ) без опасения образования сероводорода.

В самых трудных случаях с точки зрения обработки стоков (к которым бесспорно относиться обработка стоков от процессов нанесения сплава цинк-никель) практически невозможно достичь необходимой глубины очистки с помощью известных осадителей. Даже с избытком осадителя остаточные концентрации металлов остаются слишком высокими либо после определенного времени с момента осаждения начинают снова увеличиваться. Для решения проблем обработки таких стоков был синтезировано несколько продуктов с маркой HydroMet Alpha SL. Это продукты с полимерной структурой с определенным количеством внедренных функциональных групп, содержащих серу и азот. Сложная структурная формула позволяет формировать целый ряд малорастворимых комплексных соединений с ионами металлов с различными координационными числами. Кроме того образованные осадки обладают значительно лучшими свойствами флокуляции и осаждения, что соответственно упрощает разделение и обезвоживание осадков.

В 2013 году совместно с ведущим немецким предприятием по нанесению защитных покрытий был разработан HydroMet Alpha ME/X4, ориентированный на стоки после нанесения сплава цинк-никель в щелочном электролите.

Относительно новая проблематика очистки стоков связана распространением электролитов трехвалентного декоративного хромирования. Входящая в состав электролита яблочная кислота образует супер устойчивые комплексы с ионами хрома, никеля и меди при рН выше 2,5. Другими примерами устойчивых комплексов (константа стабильности иногда превышает 20) могут служить цианистые комплексы и полиаминные комплексы с никелем. Для эффективного разрушения таких соединений предлагается применить новый технологический процесс Oxichem. Процесс включает в себя последовательное и скоординированное использование трех продуктов (OXI-74, OXI-75, OXI-76 либо OXI-76/MME). Для финальной стадии флокуляции рекомендуется использовать один из минеральных флокулянтов из серии ZetaPol. Процесс Oxichem обеспечивает высокую эффективность очистки также в присутствии масел, эмульсификаторов и моющих средств. Остаточные концентрации металлов (никель, хром) при использовании Oxichem могут быть снижены до уровня 0,5 мг/л и ниже, что позволяет выполнять самые серьезные экологические нормативы на качество отводимого стока.

## **ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ КОМПАНИИ CHEMETALL В РОССИИ**

Савченко Д.

ООО «Хеметалл». 119048, Москва, ул. Усачева, д. 62, стр. 1. Тел./факс.: +7(495)781-74-63. E-mail: denis.savchenko@chemetall.com.

Ужесточение контроля за экологической обстановкой и тенденция к уменьшению использования тяжелых металлов и фосфатов поставили в затруднительное положение процессы фосфатирования. Новые технологии компании Chemetall, которые уже несколько лет коммерчески успешно используются на многих заводах, является вполне зрелой альтернативой традиционным процессам. С точки зрения качества они сравнимы с процессами фосфатирования, но с технологической и экономической точек зрения явно обладают рядом преимуществ: более высокая производительность, способность обрабатывать несколько металлов на одной линии, существенно ниже стоимость процесса. Таким образом, производители, делая шаг в будущее и планируя улучшить свою систему окраски, теперь имеют возможность рассмотреть альтернативные варианты ведения процесса. Эти преимущества новых технологий подтверждаются не только многолетними исследованиями лабораторных образцов, но и уже достаточно большим количеством потребителей, которые начали использовать ее в своих процессах нанесения покрытий.

Толщина образующегося покрытия находится в диапазоне от 30 до 150 нм, что существенно ниже, чем для фосфатов (0,2 - 2 мкм). Это позволяет существенно уменьшить расход продукта и в результате приводит к уменьшению стоимости обработки квадратного метра поверхности.

Процесс нанесения покрытий идет гораздо быстрее, чем образование фосфатного слоя, что позволяет увеличивать скорость конвейера на линии и, в результате, приводит к росту производительности предприятия.

Так как процесс ведется в мягких условиях (комнатная температура и pH = 4,5-5,2) происходит минимальное травление субстра-

та и, следовательно, значительно снижается образование шлама в рабочей ванне. Концентрация ионов тяжелых металлов в сточных водах очень мала. Эти качества позволяют существенно сократить расходы на обработку сточных вод, удаление шлама, а также позволяют экономить воду за счет многократного ее использования.

Многочисленные коррозионные и климатические испытания доказали, что коррозионная стойкость инновационных покрытий к воздействию агрессивных сред не уступает, а в некоторых случаях и превышает, стойкость покрытий на основе фосфатов.

Таким образом, за счет перечисленных преимуществ предприятия, которые перейдут на новую технологию, могут экономить до 30 % расходов на кв. метр обрабатываемой поверхности. Сокращаются также затраты на проектирование и строительство новых линий, так как уменьшается количество стадий при использовании новой технологии нанесения покрытий. Все вышесказанное дает основание ожидать, что в будущем новые технологии будут вытеснять традиционные технологии аморфного (или железно-) и кристаллического (или цинкового) фосфатирования.

## **ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ПРОЦЕСС ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ**

Скопинцев В.Д., Архипов Е.А., Смирнов К.Н.

*ООО ПК «НПП «СЭМ.М», 127427 г. Москва, ул. Б.Марфинская, 1,  
корп. 2, офис 8; +7(495) 978-9442, e-mail: npp-setm@yandex.ru*

В последнее время в приборостроении и машиностроении расширяется применение никель-фосфорных покрытий, осаждаемых методом химического никелирования. Эти покрытия применимы для улучшения функциональных свойств деталей из различных металлов (стали, меди, алюминия и т.д.) и сплавов. Получаемые покрытие сплавом никель-фосфор обладают высокими эксплуатационными характеристиками: повышенной коррозионной стойкостью в различных агрессивных средах; микротвердостью (8-10 ГПа); низким коэффициентом трения (0,1-0,2). Коррозионная стойкость, твердость и износостойкость покрытий может быть существенно повышена путем их термообработки при температуре 400-600°C в течение 1 ч или низкотемпературной обработки при 250-300°C в течение 18-24 ч без потери декоративного вида.

Кроме того, отсутствие внешней поляризации обеспечивает равномерность толщины осадка независимо от сложности конфигурации покрываемой поверхности. После соответствующей подготовки поверхности автокаталитические никелевые покрытия могут быть использованы и для металлизации непроводящих материалов.

В то же время с экономической и экологической точки зрения радио-нально применять стабильные растворы химического никелирования, позволяющие осуществлять многочисленные корректировки по основным компонентам или работающие вовсе без полной замены. Для решения такой задачи нами были применены два подхода: 1) оптимизация качественного и количественного состава электролита с целью создания раствора химического никелирования, сохраняющего высокую стабильность при длительной эксплуатации; 2) создание эффективных способов корректирования состава раствора, способных продлить срок его эксплуатации без ущерба качеству получаемых покрытий.



Проведенных исследования позволили разработать раствор химического никелирования, обеспечивающий получение зеркально-блестящих покрытий сплавом никель-фосфор со скоростью до 41 мкм/ч при удельной загрузке ванны до 15 дм<sup>2</sup>/л в условиях многократного корректирования. По скорости осаждения этот раствор сопоставим с гальваническим никелированием и не уступает лучшим западным технологиям. Рабочая температура раствора 85-95°С, однако его стабильность сохраняется даже в условиях кратковременного кипячения раствора, что предохраняет ванну в условиях незапланированного перегрева. Вместе с тем раствор может эксплуатироваться и при температурах порядка 80°С в тех случаях, когда недопустимо применение более высоких температур для обработки таких материалов, как, например, пластмассы. Следует отметить также, что раствор работоспособен в очень широком интервале удельных загрузок ванны, что позволяет рекомендовать его для использования как на малых предприятиях с небольшой программой, так и для металлизации высокоразвитых поверхностей, например, волокнистых и тканевых структур.

В состав электролита входят глицинатный комплекс никеля и эффективные буферные и стабилизирующие добавки; при этом он не содержит дефицитных или токсичных компонентов. Приготовление и корректировка раствора в процессе эксплуатации легко осуществляется благодаря использованию готовых концентратов.

Разработаны также два варианта корректирования состава раствора, обеспечивающие его длительную эксплуатацию. Первый вариант предусматривает введение расходуемых компонентов без охлаждения ванны с помощью концентрированных корректировочных растворов по данным анализа содержания никеля, по весу образца-свидетеля или по толщине осажденного слоя. Он допускает накопление фосфитов в концентрации свыше 400 г/л при возможном съеме покрытия до 5,5 мкм·м<sup>2</sup> с 1 л раствора; при этом в процессе эксплуатации скорость нанесения покрытия несколько падает. При втором варианте корректирования после съема покрытия 3-4 мкм·м<sup>2</sup>/л проводится осаждение избыточного количества фосфитов неорганическими реагентами, после чего раствор снова может использоваться с сохранением исходной скорости процесса. Такое чередование обычных корректировок состава раствора и

удаления накапливающихся продуктов позволяет еще более повысить работоспособность раствора – до  $15 \text{ мкм} \cdot \text{м}^2 / \text{л}$ .

Экологическая ценность процесса химического никелирования определяется отсутствием в растворе высокотоксичных компонентов, требующих специальных методов обезвреживания, и низкой концентрацией никелевых солей в эксплуатируемом и отработанном растворе.

На основе вышеописанного процесса разработана технология нанесения химических композиционных покрытий, содержащих включения дисперсных твердых частиц и обладающих повышенными коррозионными и физико-механическими характеристиками (например, покрытия  $\text{Ni-P-Cr}_2\text{O}_3$ ), которые могут применяться для защиты оборудования, работающего в условиях воздействия агрессивных коррозионных и абразивных сред.

Опыт использования разработанного технологического процесса химического никелирования в промышленных условиях показал, что наряду со снижением эксплуатационных затрат он обеспечивает дополнительные преимущества: возможность нанесения из одной ванны покрытий различного назначения на детали из разных материалов и самой сложной конфигурации, применение высоких удельных загрузок ванны и экономию производственных площадей и оборудования.

## ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ В РАДИОТЕХНИКЕ

Смирнов К.Н., Кувшинов В.В., Архипов Е.А.

ООО «Радиокомп» 111250 г. Москва, ул. Авиамоторная, д.8,  
Тел. (495) 957-7754 доб. 306, [vadim@radiocomp.ru](mailto:vadim@radiocomp.ru)  
ООО ПК «НПП СЭМ.М», 127427 г. Москва, ул. Б.Марфинская, 1,  
корп. 2, офис 8; +7(495) 978-9442, e-mail: [npp-semm@yandex.ru](mailto:npp-semm@yandex.ru)

В настоящее время, в связи с заметным увеличением использования радиоэлектронных систем и устройств, как в быту, так и технике специального назначения, все более актуальной задачей является оптимизация взаимного распределения и функционирования различных приборов и систем в ограниченных диапазонах выделенного радиочастотного спектра.

Частотно-селективные устройства и, в частности, фильтры являются важнейшими компонентами в приемо-передающих системах связи, радиолокации, радионавигации и специальной аппаратуре. Электрические и эксплуатационные параметры фильтров определяют тактико-технические характеристики радиосистем и их качество в целом. Эти же характеристики во многом зависят от правильного выбора гальванического покрытия и технологии его нанесения.

Научно-производственная компания ООО «Радиокомп», разрабатывающая отечественные частотные фильтры, совместно с ООО ПК «НПП СЭМ.М» провела ряд работ по выбору соответствующих гальванических покрытий и изготовлению опытных образцов изделий - корпусов для частотных фильтров различного функционального назначения, выполненных из трех материалов:

- алюминий для обеспечения малого веса изделий;
- титан для обеспечения малого веса изделий в сочетании с высокими прочностными характеристиками;
- инвар - обеспечивает низкий коэффициент температурного линейного расширения.

1. В случае алюминия требования, предъявляемые к покрытию - высокая адгезия, хорошая паяемость с неактивным флюсом, красмвый внешний вид. Для обеспечения адгезии и требуемых функциональных свойств последующего покрытия была выбрана следующая технология:

- травление-обезжиривание в растворе композиции ЦКН-68;
- осветление в растворе азотной кислоты;
- цементация никелем в растворе композиции ЮЛА;

- блестящее химическое никелирование ЦКН-111 18-20 мкм;
- нанесение сплава никель-палладий (10-15% палладия) 0,5-1 мкм.

Никелевая цементация обеспечивает сцепление химического никеля с алюминием, химический никель имеет декоративный внешний вид, сплав никель-палладий, не ухудшая внешнего вида, обеспечивает паяемость.

2. Для покрытия, нанесенного на титан, необходима высокая адгезия и внешний вид. Технология нанесения покрытия приведена ниже:
- химическое обезжиривание в растворе композиции «Технолюкс»;
  - травление в аммиачно-ацетатно-фторидном растворе;
  - никелирование в электролите Никель-ЮВЭЛ 12-15 мкм.

Травление в аммиачно-ацетатно-фторидном растворе обеспечивает микрошероховатость поверхности и активацию титана, необходимые для адгезии никелевого покрытия. Раствор Никель-ЮВЭЛ позволяет наносить малонапряженные блестящие покрытия.

3. Изделия из инвара должны иметь высокую поверхностную электропроводность и коррозионную стойкость в атмосферных условиях. Технологическая схема следующая:

- химическое обезжиривание в растворе композиции «Технолюкс»;
- активирование и нанесение адгезионного покрытия в электролите Никель-ЮВЭЛ(Strike);
- меднение в электролите Медь-ЮВЭЛ 12-15 мкм;
- серебрение в дицианоаргентатно-роданистом электролите с добавкой ЦКН-91 3-5 мкм.

Первый тонкий слой никеля адгезионный, медь - основной электропроводный слой, серебро является электропроводным слоем и одновременно защищает медное покрытие от окисления.

Все изготовленные образцы изделий успешно прошли коррозионный испытания, испытания перепадом температур (-50 – +50°С), испытания на виброустойчивость, а также паяемость.

Таким образом, выбранные гальванические покрытия и технологии их нанесения обеспечивают необходимые функциональные свойства изделиям и соответствие их отраслевым стандартам.

#### **Литература:**

1. Ф.Ф.Ажогин и др. Гальванотехника. Справочник под ред. А.М.Гинберга, Москва, «Металлургия», 1987;
2. Подготовка алюминиевых сплавов для нанесения покрытий// Тезисы докл.: 11-я международная выставка и конференция «Покрытия и обработка поверхности». М.: 2014, с. 17-18.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЖИМОВ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МЕДНЫХ МИКРОПРОВОДНИКОВ

<sup>1</sup>Тураев Д.Ю., <sup>2</sup>Валеев А.С.

<sup>1</sup> РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, тел: 8-905-519-74-771);

<sup>2</sup> ОАО «НИИМЭ», 124460, Москва, Зеленоград, 1-й западный проезд, д. 12, стр. 1, тел.: 229-70-35, факс: 229-70-352).

Для получения медных микропроводников на кобальтовом подслое безимпульсным электролизом был разработан электролит и условия электролиза: 0,2М  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  + 0,4М ЭДТУ +  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  20 мл/л + лаурилсульфат аммония 1,0 г/л + раствор  $\text{NH}_3$  до pH=10,  $t=18-23^\circ\text{C}$  и  $i_k=0,4-0,8$  А/дм<sup>2</sup> [1]. Этот же электролит можно использовать и при импульсном электролизе.

Возможности импульсного электролиза более разнообразны по сравнению с безимпульсным электролизом: 1) использование высокой плотности тока и поляризации, 2) быстрое получение большого количества плотно расположенных зародышей кристаллов меди по всей электропроводящей поверхности, защищающих ее от электролита, 3) активация электропроводящей поверхности, 4) уменьшение времени контакта образцов с электролитом, 5) широкий выбор режимов импульсного электролиза, реализующих возможности пунктов 1)-4).

Одноимпульсным электролизом на кобальтовой подложке были получены при 1-3 А/дм<sup>2</sup> пленки меди толщиной 0,05-0,01 мкм [1].

Импульсным электролизом с паузой (цикл:  $i_k=1$  А/дм<sup>2</sup>,  $t_{\text{имп}}$ ,  $k=0,1$  с + пауза,  $t_{\text{пауза}}=1$  с) на плоском образце была получена качественная медная пленка толщиной 40,7 нм на кобальтовой подложке толщиной 30 нм. Исследования поперечного среза медной пленки показали, что она не уступает по качеству пленке толщиной 89 нм, полученной при безимпульсном электролизе при  $i_k=0,6$  А/дм<sup>2</sup>. Аналогично, используя более длительные катодные импульсы ( $i_k=1$  А/дм<sup>2</sup>,  $t_{\text{имп}}$ ,  $k=1$  с) были получены медные микропроводники высотой 150,5-134,0 нм и шириной 957,4-288,9 нм в канавках глубиной 670,2-617,7 нм. Поперечное сечение полученных медных микропроводников близко к прямоугольному, небольшие закругления прямых углов связаны с несовершенством очистки вакуумно-плазменным методом поверхности кобальта от вышележащих поверхностных пленок.

Дополнительную очистку и активацию поверхности кобальта мож-

но осуществить, добавив в цикл импульсного электролиза анодный импульс тока. Необходимо отметить, что если количество электричества, пропущенного при анодном импульсе, составит 50% от катодного импульса, то при  $VT_{\text{кат}}(\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu}^0) = 100\%$  ( $n=2e^-$ ),  $VT_{\text{ан}}(\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu(I)}) = 100\%$  ( $n=1e^-$ ) и  $Q_{\text{кат}} = 2Q_{\text{ан}}$  суммарный выход по току металлической меди,  $\Sigma VT_{\text{Cu}} = 0\%$ . Если  $VT_{\text{кат}}(\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu}^0) > VT_{\text{ан}}(\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu(I)})$ , то металлическая медь осаждается, при обратном отношении осажденная ранее медь будет растворяться. При наличии подложки из более активного металла – кобальта – это приведет к ее растворению.

Экспериментально, при получении медных микропроводников, было найдено, что для рассматриваемого электролита необходимо, чтобы  $Q_{\text{кат}}/Q_{\text{ан}} \geq 4$ . В этом случае прекращается процесс необратимого растворения тонкой (50 нм) кобальтовой подложки. Также было отмечено, что использование катодных импульсов высокой плотности тока ( $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$ ), в течение всего времени электролиза при получении медных проводников толщиной 0,22–0,66 мкм, приводит к осаждению медных пленок с повышенными внутренними напряжениями, что сопровождается их частичным отслаиванием от кобальтовой подложки. Для предотвращения такого явления рекомендуется ограничить использование катодных импульсов высокой плотности тока – например, использовать их только в самом начале электролиза, исключительно для получения тонкого слоя из мелких зародышей медных кристаллов, полностью плотно закрывающего кобальтовую подложку, а в дальнейшем вести электролиз при меньшей катодной плотности тока до достижения требуемой толщины медного покрытия.

### *Литература*

1. Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Валеев А.С., Кругликов С.С. Электроосаждение сверхтонких пленок меди на компоненты микроэлектронных структур. 10-я Международная конференция Покрытия и обработка поверхности Сб. тезисов докладов. 26.03–28.03.13 г, Москва, стр. 110–111.

2. Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Бундина В.А., Валеев А.С., Кругликов С.С. Электроосаждение тонких слоев меди из комплексного электролита на компоненты микроэлектронных структур. Гальванотехника и обработка поверхности, 2013, т.21, №3, стр. 50–54.

*Авторы выражают благодарность работникам ОАО “НИИ-МЭ”, ОАО “Микрон” и ФТИАН, предоставившим исходные образцы и фотографии под электронным микроскопом.*

# ИЗВЛЕЧЕНИЕ КАТИОНОВ МЕДИ МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА ИЗ РАСТВОРА НА ОСНОВЕ СМЕСИ АЗОТНОЙ И ПЛАВИКОВОЙ КИСЛОТЫ, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ОСВЕТЛЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Тураев Д.Ю.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9,  
тел: 8-905-519-74-77, membr\_electr@mail.ru.*

Поверхность изделий из алюминиевых сплавов подвергается процессу осветления для получения ровной светлой поверхности для последующего проведения различных операций. Алюминиевые сплавы, содержащие Si, обрабатываются в растворе, в котором концентрация  $\text{HNO}_3$  и HF может достигать, соответственно, 740-760 и 100-120 г/л. При обработке в растворе осветления накапливаются  $\text{Cu}^{2+}$ , что приводит к контактному осаждению Cu на поверхности алюминиевого сплава и препятствует проведению дальнейших операций. Для предотвращения образования этого осадка требуется часто корректировать раствор, поддерживая концентрацию  $\text{HNO}_3$  близкой к концентрации в свежеприготовленном растворе. Своевременное извлечение  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора осветления позволяет использовать раствор с меньшей концентрацией  $\text{HNO}_3$ , что приводит к снижению поступления в промывную воду токсичных катионов тяжелых металлов,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{F}^-$ .

Методом мембранного электролиза возможно извлечение  $\text{Cu}^{2+}$  из раствора, содержащего  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ , предназначенного для осветления алюминиевых сплавов, содержащих Si. Для этого необходимо использовать мембранный электролизер, где Cu катод погружен в катодное пространство (католит), заполненное раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Католит отделен от анодного пространства – раствора, содержащего  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$  (анолит), с помощью химически стойкой перфторированной сульфокатионитовой мембраны, марки “нафион” или МФ4СК.

В качестве нерастворимого анода, работающего непосредственно в растворе осветления, можно использовать графит, однако он будет постепенно разрушаться с образованием графитовой взвеси и осадка, загрязняющего обрабатываемый раствор. Ряд менее электрохимически стойких в данных условиях нерастворимых анодных материалов, например, Pb/PbO<sub>2</sub> или Pt/Nb можно использовать в качестве нерастворимых анодов при условии их отделения от обрабатываемого раствора с помощью химически стойкой перфторированной сульфокатионитовой мембраны и использования в качестве анолита значительно

менее химически агрессивного раствора, например, раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Однако, такой выбор приводит к дополнительным расходам на дорогую мембрану, которая, к тому же, не обладает 100% селективностью по отношению к  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{F}^-$ . Незначительная скорость поступления (миграция) этих анионов в анолит приводит к быстрому увеличению их концентрации в анолите, что сопровождается выходом из строя как дешевого  $\text{Pb}/\text{PbO}_2$ , так и дорогого анода из  $\text{Pt}/\text{Nb}$ . До недавнего времени не было какого-либо альтернативного пути решения данной проблемы, связанной с поиском и изготовлением подходящего электрохимически стойкого в данных условиях нерастворимого анода.

На основе данных действующего патента [1] были изготовлены нерастворимые анодные материалы для работы непосредственно в растворе  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ . Токпроводящая рабочая поверхность состоит из  $\text{PbO}_2$ , который был по толщине армирован полиэтиленом или фторопластом. В качестве подложки использовали  $\text{Ti}$  пластину или графитовую трубку. Для уменьшения переходного сопротивления между токоподводом из  $\text{Ni}$  фольги и поверхностью из  $\text{PbO}_2$  на  $\text{PbO}_2$  был механически нанесен слой 0,2 мкм  $\text{Ag}$ . Место контакта было тщательно изолировано многослойным покрытием из силиконового герметика и изоляционной ленты из поливинилхлорида. Благодаря разработанным нерастворимым анодным материалам стал возможен процесс извлечения катионов тяжелых металлов из раствора  $\text{HNO}_3 + \text{HF}$  с помощью двухкамерного мембранного электролизера с катионитовой мембраной.

При  $I=13\text{A}$  ( $i_a=14,6\text{ A/дм}^2$  для анода  $\text{PbO}_2/\text{Ti}$ ) и  $U_{\text{яч.}}=5,0-6,0\text{ В}$  за 69,4 ч электролиза из раствора осветления алюминиевых сплавов  $V=10\text{ л}$  состава, г/л:  $\text{HNO}_3=502,5$ ,  $\text{HF}=93,0$ ,  $\text{Cu}^{2+}=4,77$  в католит ( $\text{H}_2\text{SO}_4 - 400\text{ г/л}$ ) через катионитовую мембрану,  $S_{\text{мембр.}}=1,08\text{ дм}^2$ , мигрировали  $\text{Cu}^{2+}$ , которые восстанавливались на  $\text{Cu}$  катоде с образованием 4,11 г порошкообразного осадка  $\text{Cu}$ . При этом  $t_{\text{Cu}^{2+}}=0,384\%$ , а  $W=1,2\text{ кВтч/г Cu}$ . После этого электролиз продолжили, заменив анод из  $\text{PbO}_2/\text{Ti}$  на  $\text{PbO}_2/\text{C}$ . При  $I=13\text{A}$  ( $i_a=19,7\text{ A/дм}^2$ ) и  $U_{\text{яч.}}=5,5-6,5\text{ В}$  за 61,5 ч электролиза на медном катоде выделилось 3,09 г порошкообразного осадка  $\text{Cu}$ ;  $t_{\text{Cu}^{2+}}=0,326\%$ , а  $W=1,55\text{ кВтч/г Cu}$ .

Низкое значение  $t_{\text{Cu}^{2+}}$  объясняется большой концентрацией  $\text{H}^+$ , обусловленное наличием высокой концентрацией сильной кислоты -  $\text{HNO}_3$  в исследуемом растворе. Это приводит к большому удельному расходу электроэнергии, несмотря на малое значение  $U_{\text{яч.}}$ .

### Литература

1. Тураев Д.Ю. Способ изготовления электрода из диоксида свинца. Патент RU 2 318 080 C1 Россия. Заявлено 12.05.06. Опубликовано 27.02.08 Бюл. №6.

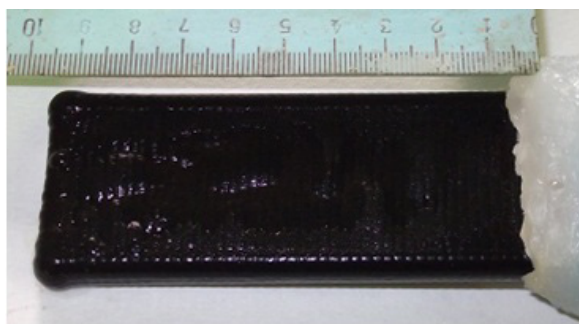


# ИТОГИ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕРАСТВОРИМОГО АНОДА ИЗ $PbO_2/Ti$ И $Pt/Nb$ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНОЙ ВОДЫ В ВАННЕ УЛАВЛИВАНИЯ ОТ ЦИАНИД-ИОНОВ И СОЕДИНЕНИЙ $Zn(II)$ И $Cd(II)$

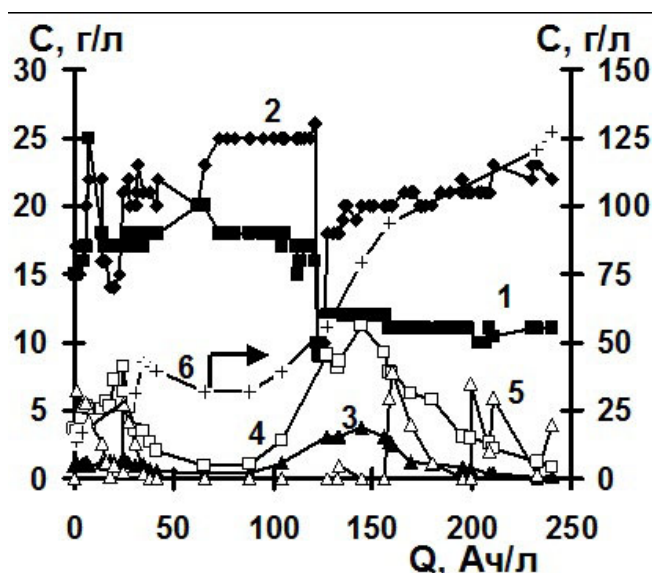
Тураев Д.Ю.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9,  
тел: 8-905-519-74-77, membr\_electr@mail.ru*

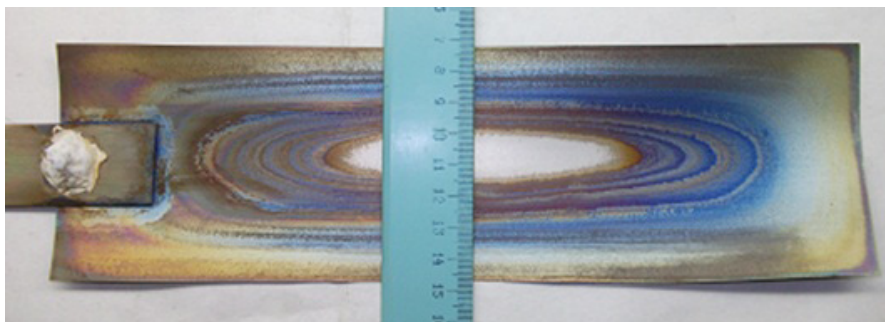
Цианистые электролиты цинкования и кадмирования находят применение в гальваническом производстве. После цинкования или кадмирования в промывную воду попадают особо токсичные  $CN^-$  и соединения  $Zn(II)$  и  $Cd(II)$ . Для прекращения поступления этих соединений в промывные воды, необходимо обеспечить их удаление из ванны непроточной промывки. Наиболее подходящим методом является электролиз, поскольку этот метод позволяет окислить токсичные цианид-ионы до нетоксичных соединений на нерастворимом аноде, а также удалить соединения цинка и кадмия за счет их восстановления на като-



**Рис. 1.** Поверхность анода  $PbO_2/Ti$  за почти двух-летний срок эксплуатации



**Рис. 2.** Процесс очистки производственной ванны улавливания от цианид-ионов и соединений цинка от проработки:  
1 – U, В; 2 – I, А; 3 –  $Zn(II)$ , г/л; 4 – NaCN, г/л;  
5 – NaOH, г/л; 6 –  $Na_2CO_3$ , г/л

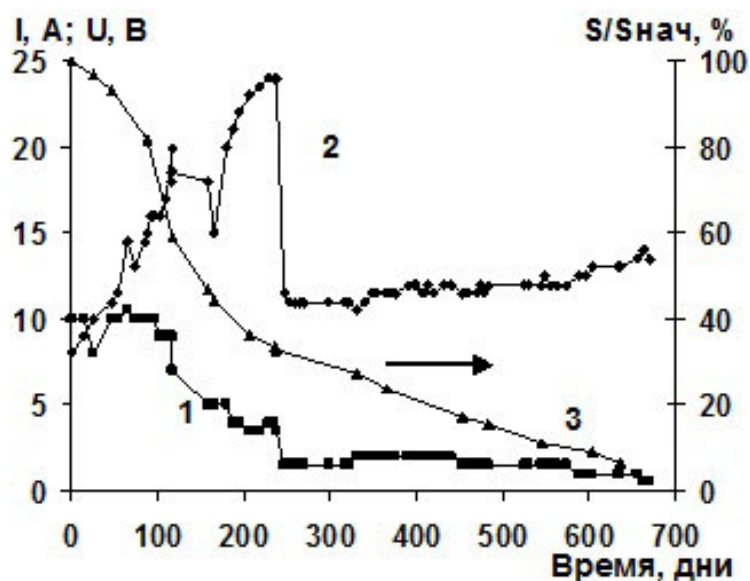


**Рис. 3.** Поверхность анода Pt/Nb за почти двухлетний срок эксплуатации.  $S_{нач.}$   
Pt=2дм<sup>2</sup>. Светлое пятно в центре это остатки Pt

де до металла, который можно использовать повторно в качестве растворимого анода в технологической ванне цинкования или кадмирования. В качестве нерастворимого анода для очистки ванны улавливания после ванны цианистого цинкования был взят анод PbO<sub>2</sub>/Ti, изготовленный согласно [1], а для очистки ванны улавливания после ванны цианистого кадмирования был взят анод Pt/Nb как широко известный наиболее электрохимически стойкий в подавляющем большинстве сред нерастворимый анодный материал.

В процессе очистки ванны улавливания после ванны цианистого цинкования поверхность анода PbO<sub>2</sub>/Ti за почти двухлетний срок эксплуатации не претерпела каких-либо изменений, рис. 1. На рис. 2. представлены зависимости концентрации веществ в ванне улавливания и электрических параметров от проработки раствора.

Нерастворимый анод PbO<sub>2</sub>/Ti способен длительно работать в ванне улавливания при  $i_a=20-25$  А/дм<sup>2</sup>, при этом концентрация



**Рис. 4.** Зависимость электрических параметров электролиза (I, А; U, В) и отношение текущей площади рабочей поверхности из платины к исходной площади поверхности из платины,  $S/S_{нач}$ , в %, для анода Pt/Nb от времени: 1 – I, А; 2 – U, В; 3 –  $S/S_{нач}$ , %. После 237 дня испытаний напряжение на ванне улавливания было снижено согласно правилам техники безопасности

токсичных веществ в ней снижается и становится равной, г/л: Zn(II) 0,145; NaCN 0,871 (для ванны улавливания после производственной ванны цинкования из цианистого электролита на нагрузку 150 А и средним объемом производства).

В процессе очистки ванны улавливания после ванны цианистого кадмирования рабочая площадь поверхности из платины анода Pt/Nb за почти двухлетний срок эксплуатации практически исчезла, рис. 3. На рис. 4. представлены зависимости от времени электрических параметров электролиза и отношение площади рабочей поверхности из платины к исходной площади поверхности из платины, в %, для анода Pt/Nb.

Необходимо отметить, что через 5 месяцев работы Pt/Nb анод потерял половину рабочей площади из Pt, рис. 4.

Результаты промышленных испытаний нерастворимого анода из Pt/Nb показали его полную непригодность для обезвреживания промывной воды в ванне улавливания, содержащей CN<sup>-</sup>. Для обезвреживания CN<sup>-</sup> электролизом необходимо использовать анод из PbO<sub>2</sub>/Ti.

### *Литература*

1. Тураев Д.Ю. Способ изготовления электрода из диоксида свинца. Патент RU 2 318 080 C1 Россия. Заявлено 12.05.06. Опубликовано 27.02.08 Бюл. №6.

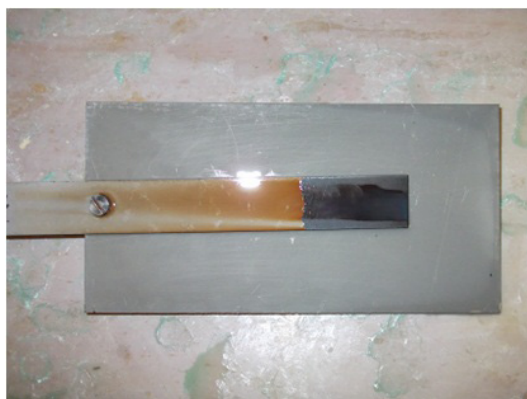
# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ НЕРАСТВОРИМОГО АНОДА ИЗ Pt/Ti В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ПРОМЫВНОЙ ВОДЫ В ВАННЕ УЛАВЛИВАНИЯ ПОСЛЕ ВАННЫ НИКЕЛИРОВАНИЯ

Тураев Д.Ю.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9,  
тел: 8-905-519-74-77, membr\_electr@mail.ru*

В гальваническом производстве используется электролит никелирования, содержащий сульфат никеля, сульфат магния, борную кислоту, хлорид натрия и сульфат натрия. Для прекращения поступления токсичных соединений никеля в сточные воды необходимо их удалять из ванны улавливания после ванны никелирования электролизом. Поскольку в состав ванны никелирования входит хлорид натрия, то для предотвращения выделения токсичного газообразного хлора в атмосферу цеха нерастворимый анод был отделен от раствора в ванне улавливания с помощью катионообменной мембраны. В качестве анолита использовали раствор серной кислоты - 25 г/л. Экспериментальный образец нерастворимого анода, поставленный на производство, представлял собой пластину из Pt/Ti площадью 2 дм<sup>2</sup> с толщиной платинового покрытия  $h_{Pt} = 2-3$  мкм, которую плотно и прочно закрепили титановым болтом с гайкой на подвеске из титана, рис. 1 (показана рабочая сторона анода). Внешний вид установки представлен на рис. 2.

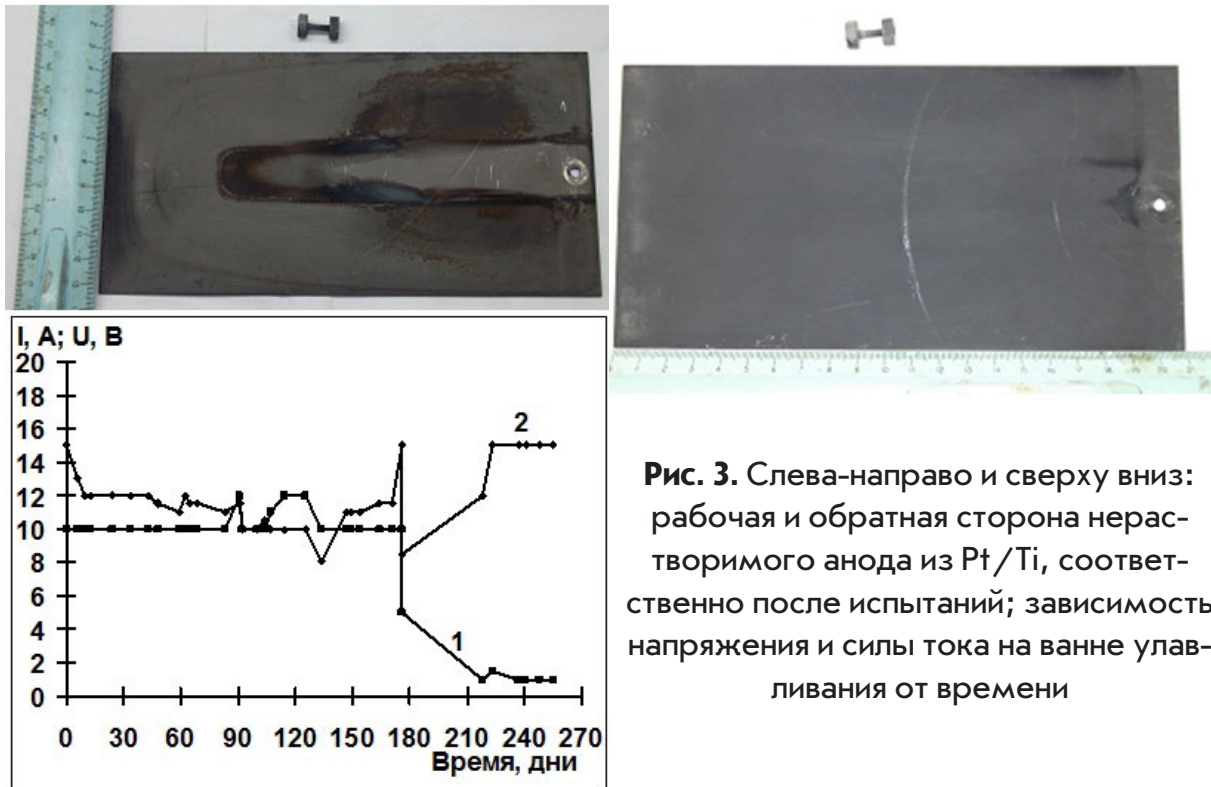
Для выяснения электрохимической стойкости образца нерастворимого анода из Pt/Ti была снята зависимость напряжения на электролизере и силы тока от времени, рис. 3. Через полгода производственных испытаний данный нерастворимый анод из Pt/Ti полностью необратимо вышел из строя.



**Рис. 1.** Исходный нерастворимый анод из Pt/Ti на Ti подвеске



**Рис. 2.** Мембранный электролизер в ванне улавливания после ванны никелирования

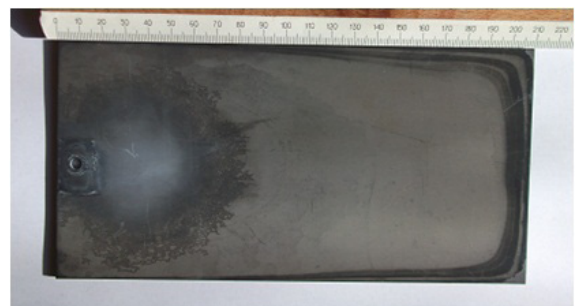


**Рис. 3.** Слева-направо и сверху вниз: рабочая и обратная сторона нерастворимого анода из Pt/Ti, соответственно после испытаний; зависимость напряжения и силы тока на ванне улавливания от времени

Остаточный ток, равный 1А, вероятно, обусловлен тонким слоем платины, сохранившейся под титановой подвеской. Обратная сторона нерастворимого анода темного цвета из-за наличия пленки, состоящей из оксидов титана. Аналогичные результаты были получены в тех же условиях ранее с таким же нерастворимым анодом из Pt/Ti, взятым из одной и той же партии, поставленной на предприятие. Внешний вид нерастворимого анода Pt/Ti после испытаний представлен на рис. 4.

Были определены причины достаточно быстрого выхода из строя нерастворимого анода из Pt/Ti, которые, как известно, обладают значительной электрохимической стойкостью в большинстве сред.

Необходимо отметить, что выход из строя нерастворимого анода из Pt/Ti ведет к прекращению протекания электрического тока через мембранный электролизер, установленный в ванну улавливания после ванны никелирования. Процесс удаления токсичных катионов никеля из ванны улавливания будет остановлен, что приведет к попаданию токсичных катионов никеля в сточные воды предприятия.



**Рис. 4.** Выход из строя нерастворимого анода из Pt/Ti при его испытаниях в процессе очистки ванны улавливания после ванны никелирования. Показана рабочая сторона

# АНТИКОРРОЗИОННЫЕ СИСТЕМЫ ЗАЩИТЫ ПРИЛИВНОЙ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ НА АРКТИЧЕСКОМ ПОБЕРЕЖЬЕ РОССИИ

Усачев И.Н.

ОАО «НИИЭС» РусГидро; Строительный проезд, 7А Москва, Россия, 125362, +7 (499) 4975050, [www.niies.rushydro.ru](http://www.niies.rushydro.ru)

Полвека назад в губе Кислой Мурманского побережья Баренцева моря вошла в строй пионерная в России приливная электростанция – Кислогубская ПЭС им. Л.Б. Бернштейна.

Поразительная долговечность её тонкостенной (всего 15см!) железобетонной (две армосетки всего с 2-х см. защитным слоем!) конструкции и гидросилового оборудования на арктическом побережье а также применения впервые в современной мировой практике морского строительства наплавного способа позволили признать Кислогубскую ПЭС «единственным в мире долговечным крупным бетонным сооружением в районах Арктики», «одним из выдающихся сооружений XX века» и зарегистрировать как Памятник науки и техники.

ПЭС работает в сверхсуровых природных условиях Крайнего Севера и приливного моря: при 700 циклов в год увлажнения-осушки, 500 циклов в год замораживания-оттаивания, температурах до  $-40^{\circ}\text{C}$ , 80-100% влажности, 30-35‰ океанической солености, до 340 кг/м<sup>2</sup> биологической массы обрастания, непрерывного истирания льдом в период зимы. Коррозия металла в районе ПЭС достигает 1 мм/год.

Для работы ПЭС в этих условиях были созданы и успешно применены инновационные антикоррозионные материалы и системы их защиты.

Создан бетон особо высокой морозостойкости и водонепроницаемости, не подверженный коррозии океанической воды. Последние исследования 2014г. показали, что его прочность на всех участках здания ПЭС, в том числе и на самом опасном – в зоне прилива – превышает проектную величину более чем на 70%; поверхности стен в служебных помещениях ПЭС, находящихся под постоянном напором, абсолютно сухие за весь длительный срок эксплуатации;

а испытания проб бетона индикатором-раствором азотно-кислого серебра – установили отсутствие диффузии морских солей сквозь сверхтонкие стенки сооружения, т.е. показали отсутствие хлоридов на их внутренних поверхностях.

Исследования истирания материалов ПЭС льдами на ледовом стенде в бассейне ПЭС, где зимой происходят непрерывные вертикальные подвижки ледового покрова, показали отсутствие видимого истирания поверхности созданного для ПЭС состава бетона, а также полимерного покрытия из эпоксидной композиции состава НИС Гидропроекта.

Созданы эффективные и экономичные системы катодной защиты арматуры железобетонной конструкции и оборудования ПЭС с использованием опыта защиты металлических эстакад «черных камней» в Баку и капсульного гидроагрегата ПЭС Ранс во Франции. Так, внешняя сетка арматуры стен, соединённая в сплошной электроконтур, осуществляется внешними, так называемыми, «жертвенными» анодами, вынесенными в акваторию ПЭС. В качестве материала для этих анодов используется обычный металлолом, поражаемая масса которого заменяется не реже чем через 7-8 лет. Защита внутренних стен осуществляется подобным же образом с использованием так же «жертвенных» анодов в виде кусков труб, тоже из металлолома, размещаемых во внутренних шпациях здания ПЭС.

Защита капсульного гидроагрегата ПЭС осуществлялась с помощью анодов с платиновым покрытием устанавливаемых заподлицо на поверхности металла. Применение вместо обычного гальванического способа нанесения платины на подложку анодов нового эффективного и экономичного электроискрового метода позволили полностью защитить гидроагрегат ПЭС от коррозии на весь 35-летний срок его службы с использованием всего 30 грамм платины.

Создана новая защита от биологической коррозии (обрастания) с применением электролизной установки, что позволило практически полностью защитить всю поверхность водоводов ПЭС от какого либо обрастания на весь срок эксплуатации. При этом защита является экологически чистой, т.к. подобранная концентрация, вырабатываемого установкой раствора активного хлора, не уничтожает личинки обрастателей, а лишь отгоняет их от поверхности, не

позволяя им прикрепляться к бетону и металлу. К тому же защита сверхэкономична т.к. сырьем для неё является сама морская вода, а незначительные размеры установки не требуют предоставления для неё специального помещения.

Полувековой мониторинг позволил установить, что здание ПЭС не имеет никаких повреждений и за полвека на ПЭС не проводили текущих и капитальных ремонтов благодаря созданию инновационных материалов и систем их защиты.

В настоящее время Кислогубская ПЭС продолжает работать в энергосистеме «Колэнерго» и является единственной в России морской научно-производственной базой в составе ОАО «РусГидро», на которой силами специалистов ОАО «НИИЭС» осуществляется обоснование проектов морских энергетических сооружений.

Созданные на ПЭС материалы, конструкции и антикоррозионные системы защиты позволяют уверенно приступить сегодня к сооружению объектов, необходимых для освоения Арктического шельфа, надежной эксплуатации Северного морского пути и возможности кардинального сокращения «северного завоза» на побережье Крайнего Севера.



## БАЗАЛЬТОВЫЕ ВОЛОКНА И ТКАНИ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ ПОКРЫТИЯМИ

<sup>1</sup> Фирсова Т.Д., Скопинцев В.Д.

<sup>1</sup> АО «НИИграфит», Москва, 111524, ул.Электродная, 2;  
РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047, Миусская пл., 9, тел.  
+7499-978-59-90; e-mail: gtech@mustr.ru

В последнее время все более широкое применение получают металлизированные базальтовые волокна и ткани. При осаждении меди, никеля или их сплавов методом химического восстановления из растворов на поверхности каждого элемента текстильной структуры образуется сплошная металлическая пленка толщиной 0,2 – 1,2 мкм. Покрытие не снижает механические характеристики базальтовой основы, но придает материалу ценные электрофизические свойства.

Так, в результате металлизации базальтовые материалы приобретают электрические свойства. Погонное электросопротивление медненого базальтового волокна – 0,3 Ом/м и 0,4 Ом/м для 60 мас.% и 50 мас.% металла, соответственно; электросопротивление базальтовой ткани с 50 мас.% меди – 0,021 Ом/кв. Погонное электросопротивление базальтового волокна с 60 мас.% никелевого покрытия – 12 Ом/м; электросопротивление ткани с 40 мас.% покрытия – 4,5 Ом/кв.

Базальтовые ткани с металлическими покрытиями отражают электромагнитное излучение (ЭМИ), т.е. экранируют ЭМ-поле, с высокой эффективностью. За эффективность экранирования (SE) принимают величину, характеризующую ослабление ЭМИ при прохождении его через материал и измеряемую в дБ. Ослабление на 10 дБ означает, что мощность излучения, прошедшего через материал, уменьшается в 10 раз, на 20 дБ – в 100 раз. Наибольшая эффективность экранирования ЭМИ по электрической составляющей поля достигается в МГц- и ГГц- диапазонах частот. На частоте 1 ГГц эффективность экранирования базальтовой ткани с 50% медного покрытия составляет 45 дБ, с покрытием (35% Cu+20% Ni) – 60 дБ.

Радиоэкранирующие металлизированные базальтовые тка-

ни применяются для обеспечения ЭМ-совместимости внутренних конструкций электронных приборов и при изготовлении ЭМ-защищенных оболочек линий связи.

При использовании для металлизации базальтовых структур химического никелирования в состав покрытия включается фосфор. Его содержание можно варьировать в пределах 3 – 15 мас.%, при этом образующиеся слои существенно отличаются по твердости, электрическим и магнитным характеристикам. При использовании базальтовых тканей в конструкции бронежилетов металлизация может улучшить эффект торможения поражающих элементов. Перспективным для этих целей является термообработанное никелевое покрытие, которое характеризуется высокой твердостью за счет наличия в нем фосфора.

Нанесение металлического покрытия на базальтовые волокнистые и тканевые структуры имеет ряд особенностей. Основа характеризуется высокой степенью развитости, поэтому реальная покрываемая поверхность на порядок выше визуально наблюдаемой. При этом необходимо нанести равномерный металлический слой на разветвленную поверхность базальтовых жгутов, содержащих десятки тонких волокон. Подобные задачи можно эффективно решить только методами химического осаждения покрытий. При этом нанесение металлического слоя с использованием классических электролитов, работающих при температурах (87 – 95)°С, сопровождается интенсивным выделением водорода, что может нарушить компактность жгута. В этом плане перспективней представляется использование растворов для химического осаждения, работающих при комнатной температуре.

Проведенные исследования различных низкотемпературных растворов химического меднения и никелирования позволили определить их оптимальные составы и режимы осаждения, обеспечивающие формирование металлического слоя на базальтовых структурах с заданным составом и электрофизическими характеристиками.

# ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА НИКЕЛИРОВАНИЯ ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ ИМПУЛЬСНОГО И РЕВЕРСИВНОГО РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Фролова И.И., Соловьева Н.Д.

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета имени Гагарина Ю.А. 413100, г. Энгельс Саратовской обл., пл. Свободы, дом 17, тел. (8453) 95-35-53, факс (8453) 953553, e-mail: tepeti@mail.ru*

Воздействие на структуру и, соответственно, на свойства электроосаждаемого покрытия достигается изменением состава электролита, режима электролиза. В связи с все более возрастающими требованиями по сокращению в электролитах количества поверхностно-активных веществ (ПАВ), большое внимание уделяется нестационарным режимам, которые являются перспективным и надежным средством простого и эффективного управления структурой и свойствами функциональных покрытий [1].

Проведенные ранее исследования физико-химических свойств малокомпонентного электролита никелирования [2], и использование импульсного режима электролиза в данном электролите [3] открыли возможность интенсификации процесса никелирования.

Целью данной работы явилось изучение влияния импульсного и реверсивного режимов электролиза на выход по току (Вт) и защитные свойства никелевых покрытий.

Электроосаждение никеля проводилось из электролитов состава  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  140 г/л +  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  70 г/л +  $\text{H}_3\text{BO}_3$  X г/л, где X – 25 г/л (электролит 1) и 30 г/л (электролит 2) на сталь марки 08кп в гальваностатическом, реверсивном и импульсном режимах. Катодная плотность тока ( $i_k$ ) изменялась от 4,5 А/дм<sup>2</sup> до 6,0 А/дм<sup>2</sup>. Толщина покрытия 15 мкм. Предварительная обработка стальной поверхности состояла в механической обработке, обезжиривании, травлении в 1N растворе соляной кислоты в течение 1 минуты. Состояние поверхности электроосажденного покрытия оценивалось визуально и с помощью микроскопа Альтами МЕТ 5М при увеличении в 1200 раз. Адгезия определялась в соответствии с ГОСТ 9.302-88. Защитная способность никелевого покрытия оценивалась по экспресс методике путем снятия потенциодинамических кривых в 3 % растворе NaCl при скорости развертки потенциала 4 мВ/с.

При проведении процесса в гальваностатическом режиме повышение плотности тока более 5 А/дм<sup>2</sup> приводит к интенсивному выделению водорода, образованию темных, плохо сцепленных с основой осадков. Применение импульсного и реверсивного режимов позволяет расширить диапазон катодных плотностей тока до 6 А/дм<sup>2</sup>, получая при этом полублестящие никелевые покрытия с выходом по току от 94 до 98% (табл.). Наибольшие значения  $\eta_t = 97-98\%$  и соответствующие им матовые никелевые покрытия с адгезией отвечающей ГОСТ 9.302-88 были получены в электролите №1 при  $i_k = 4,5 \div 5,0$  А/дм<sup>2</sup>. Увеличение содержания  $H_3BO_3$  до 30 г/л и использование реверсивного режима электролиза обеспечило получение полублестящих мелкозернистых никелевых покрытий в диапазоне плотностей тока 5,0 ÷ 5,5 А/дм<sup>2</sup> с выходом по току 96%.

Таблица 1. Влияние плотности катодного тока ( $i_k$ ) на выход по току ( $\eta_t$ ) и защитную способность (область пассивного состояния  $\Delta E$ , В) никелевого покрытия, осажденного из электролитов состава 1 и 2 в импульсном и реверсивном режимах

$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	электролит 1		электролит 2			
	Импульсный режим		Импульсный режим		Реверсивный режим	
	$\eta_t$ , %	$\Delta E$ , В	$\eta_t$ , %	$\Delta E$ , В	$\eta_t$ , %	$\Delta E$ , В
4,5	98	1,43	96	1,53	94	1,32
5,0	98	1,37	94	1,34	96	1,28
5,5	97	1,20	95	1,34	96	1,28
6,0	97	0,99	94	1,34	94	1,19

Применение импульсного и реверсивного токов позволило увеличить защитную способность никеля в 1,5 раза по сравнению с гальваностатическим режимом электролиза ( $\Delta E = 1,04$  В).

### Литература

1. Костин Н.А. Перспективы развития импульсного электролиза в гальванотехнике. Гальванотехника и обработка поверхности, 1992, № 1-2, с. 16-18.
2. Соловьева Н.Д., Фролова И.И., Легкая Д.А. Физико-химические свойства малокомпонентного электролита никелирования. Конденсированные среды и межфазные границы, 2014., Т. 16, № 2. с. 201-205.
3. Фролова И.И., Соловьева Н.Д. Применение импульсного режима при электроосаждении никеля из малоконцентрированного раствора 10-я международная конференция «Покрытия и обработка поверхности»: сб. науч. трудов. - М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. - 118-119 с.

## **СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ PPG В АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПОКРЫТИЯХ**

Харитонов Т.А.

*ООО «ППГ Индастриз» Россия, 117587, г. Москва, Варшавское шоссе, д. 118, к.1, БЦ «Варшавка SKY», 16 этаж, тел./факс +7 495 2133107 email: kharitonova@ppg.com*

Компания PPG является мировым лидером в области инноваций, экологичных покрытий и цвета, постоянно улучшая стандарты качества и развивая новые технологии.

Одним из главных направлений PPG является антикоррозионная защита покрытий с помощью технологий электроосаждения.

С момента изобретения и начала применения электроосаждения красок в 1963 году, компания PPG является лидером в развитии данной технологии, устанавливая мировые стандарты качества.

Главными преимуществами технологий электроосаждения являются качество покрытия, эффективность процесса, высокая производительность, экологичность и высокая коррозионная стойкость.

В зависимости от способа электроосаждения (катодного или анодного) и типа краски данная технология применяется во многих сегментах рынка, например таких, как: автопром; автомобильные детали и комплектующие; строительная, сельскохозяйственная и специальная техника; бытовая техника; аэрокосмическая отрасль; декоративные металлоизделия; покрытия общего назначения и многое другое.

Огромный опыт, современные разработки и технологии применяемые компанией PPG в антикоррозионных покрытиях тесно связаны с экологичностью и направлены на максимальное снижение содержания летучих органических соединений, отсутствие опасных загрязнителей воздуха, а также характеризуются отсутствием тяжелых металлов.

# ВЛИЯНИЕ НЕСТАЦИОНАРНЫХ РЕЖИМОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ НИ- КЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, НАНОСИМЫХ НА ДИСКИ АЛМАЗНЫЕ РЕЖУЩИЕ

<sup>1</sup> Хмыль А.А., <sup>1</sup> Кузьмар И.И., <sup>2</sup> Васильев В.Л., <sup>1</sup> Кушнер Л.К.

<sup>1</sup> Учреждение образования «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», 220013, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, 6 +375172938898, kushner@bsuir.by

<sup>2</sup> Открытое акционерное общество «Планар-СО» 220033, г. Минск, проспект Партизанский, 2/6, +375-17-226-04-22, kbtem@kbtem.by

На ОАО «Планар-СО» (Беларусь) для разделения на кристаллы пластин из материалов, используемых в микроэлектронике, организовано производство режущих дисков (ДАР) с лезвием из алмазного синтетического микропорошка, включенного в никелевую матрицу, электрохимическим методом.

Для повышения долговечности работы специального режущего инструмента и снижения хрупкости покрытий, приводящей к выкрашиванию алмазов в процессе эксплуатации дисков, были проведены исследования влияния нестационарных режимов электролиза на поверхностную концентрацию и распределение алмазных зерен в композиционных электрохимических покрытиях (КЭП), их пластичность и микротвердость.

Для исследований использовали разработанный на ОАО «Планар-СО» электролит никелирования, в который вводили частицы алмаза размером 6/4 мкм. Осаждение проводили на высокочастотном источнике питания гальванической ванны импульсно-реверсным током ИП 24-5, разработанном в БГУИР. При исследованиях частота импульсного тока изменялась от 0,1 до 1000 Гц, амплитудная плотность тока – от 1,5 до 5 А/дм<sup>2</sup>, длительности прямого и обратного импульсов тока, а также паузы между ними от 2 до 7000 мс. Для ультразвукового стимулирования процесса электроосаждения использовали экспериментальную ультразвуковую установку, разработанную в БГУИР, с погружным излучателем интенсивностью 0,1-6,1 Вт/см<sup>2</sup>.

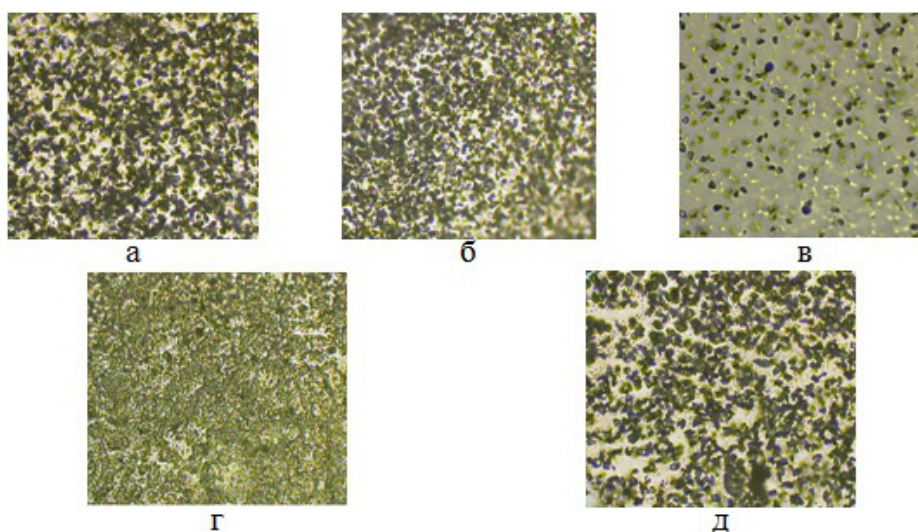
Результаты исследований приведены в таблице и на рисунке. Установлено, что варьируя параметрами импульсно-реверсного тока и интенсивностью ультразвука, можно регулировать поверхностную концентрацию алмазных зерен в КЭП в пределах 30-60%, равномерно

распределенных в покрытии.

Использование реверсированного тока позволило снизить микро-твердость с 6000-7000 МПа для постоянного тока до 4870-3810 МПа и повысить пластичность покрытий. Электроосаждение в ультразвуковом поле способствует диспергированию порошка в электролите и более равномерному распределению дисперсной фазы в осадке.

Таблица 1. Свойства покрытий, полученных при разных условиях осаждения

Режим электролиза	Поверхностное содержание углерода в покрытии никель-алмаз, масс. %	Микро-твердость композиционных никелевых покрытий, МПа
постоянный ток	64,7	6373
импульсный ток	69,7	6003
реверсированный ток	66,8	3810
реверсированный ток, УЗК $I=0,6 \text{ Вт/см}^2$	31,0	6660
реверсированный ток, УЗК $I=2,0 \text{ Вт/см}^2$	13,2	4870



**Рис. 1.** Структура КЭП никель-алмаз, полученных при различных условиях осаждения (увеличение  $\times 500$  раз): а - постоянный ток; б, в, г - реверсированный ток; в - УЗК  $I=0,6 \text{ Вт/см}^2$ ; г - УЗК  $I=2,0 \text{ Вт/см}^2$ ; д - импульсный ток

В результате проведенных исследований отработаны оптимальные режимы осаждения, позволяющие повысить равномерность покрытий, управлять концентрацией дисперсной фазы в металлической матрице, улучшить качество изготовления и эксплуатационные характеристики алмазных режущих дисков.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ХРОМ–УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Целуйкин В.Н., Гасанова О.А., Целуйкина Г.В., Шаповалов Д.В.

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.  
413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, д. 17  
e-mail: tseluikin@mail.ru*

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают из электролитов-суспензий, содержащих дисперсные частицы различной природы. Включаясь в металлическую матрицу, частицы улучшают эксплуатационные свойства формирующихся покрытий. [1 – 3]. Для повышения твердости и износостойкости металлических поверхностей, а также для восстановления изношенных деталей используется электрохимическое хромирование [3]. При этом приходится наносить толстые слои хрома, что сопряжено с трудностями как экономическими (высокая стоимость), так и технологическими (низкий выход по току хрома). Одним из способов снижения толщины хромовых осадков при улучшении их эксплуатационных свойств является получение композиционных покрытий.

Цель настоящей работы – получить КЭП хром–УНТ в реверсивном режиме и исследовать их эксплуатационные свойства. Преимущество реверсивных режимов заключается в значительно большем количестве независимых параметров, контролирующих процесс электроосаждения покрытий.

Введение в сульфатный электролит хромирования углеродных нанотрубок оказывает существенное влияние на кинетику катодных процессов. Наблюдается смещение потенциалов на  $E, t$  – кривых в область более отрицательных значений для процесса осаждения КЭП хром–УНТ, по сравнению с  $E, t$  – кривыми, полученными при осаждении чистого хрома. Можно предположить, что частицы УНТ продвигаются к поверхности катода и встраиваются в кристаллическую решетку осадка не только за счет конвекции, но и вследствие адсорбции на их поверхности катионов хрома.

Заращивание металлом катода обусловлено силами адсорбции дисперсной фазы к его поверхности. Данный процесс осуществляется поэтапно. Первоначально наблюдается “слабая” адсорбция между катодом и закрепившимися на нем дисперсными частицами. Слабая



адсорбция имеет физическую природу. Частицы на электродной поверхности покрыты адсорбированными ионами металла. “Сильная” адсорбция является необратимой и специфической. Частицы дисперсной фазы теряют ионную и сольватную оболочки, закрепляясь на поверхности растущего осадка. Сильная адсорбция имеет электрохимическую природу.

Заращивание дисперсных частиц металлом приводит к изменению структуры электролитического покрытия, что должно сказываться на его функциональных свойствах. Одной из важных в практическом отношении характеристик металлических поверхностей является коэффициент трения скольжения  $f$ , который зависит от природы контактирующих материалов. В случае КЭП хром–УНТ значения  $f$  уменьшаются в 1.7 – 1.8 раза по сравнению с покрытиями на основе хрома без дисперсной фазы. Это связано с тем, что углеродные нанотрубки, которые при электроосаждении включаются в металлическую матрицу, выполняют функцию сухой смазки (эксперимент проводился в условиях сухого трения).

Другим важным функциональным свойством электрохимических покрытий является коррозионная стойкость. Испытания, проведенные в 3% NaCl, показали, что ширина области потенциалов пассивного состояния ЕП для КЭП в 1.65 – 1.75 раза превышает значения данной величины для чистых осадков хрома.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что введение УНТ в сульфатный электролит хромирования способствует формированию композиционных покрытий. Частицы УНТ оказывают определяющее влияние на коррозионные свойства изученных КЭП.

### *Литература*

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.
2. Гурьянов Г.В. Электроосаждение износостойких композиционных покрытий. Кишинев: Штиинца, 1985. 240 с.
3. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. 200 с.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

Целуйкин В.Н., Василенко Е.А., Целуйкина Г.В., Корешкова А.А.,  
Денисов В.А.

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.  
413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, д. 17  
e-mail: tseluikin@mail.ru*

Одним из методов модифицирования металлических поверхностей является осаждение гальванических покрытий на основе различных металлов и сплавов. Для этих целей также могут быть использованы многослойные электрохимические покрытия. Нанесение подслоя позволяет сгладить дефекты подложки и обеспечить формирование плотного мелкозернистого верхнего слоя. Данные покрытия, вследствие различной структуры отдельных слоев, обладают улучшенными свойствами по сравнению с однослойными осадками.

Целью настоящей работы является получение многослойных электрохимических покрытий никель + никель-хром и железо + никель-хром, исследование процесса их электроосаждения и физико-механических свойств.

Потенциостатические исследования процесса электроосаждения сплава никель-хром показали, что форма  $i - t$  кривых не зависит от величины потенциала и времени поляризации. В начальный момент поляризации наблюдается резкий спад плотности тока и далее процесс протекает с постоянной скоростью. Анализ начальных участков  $i-t$ -кривых в координатах  $i, 1/$  показал, что полученные прямые не проходят через начало координат. Это свидетельствует о протекании на межфазной границе гетерогенной химической реакции. Такой реакцией может быть адсорбция разряжающихся гидратированных ионов хрома, а также гидроксидов хрома и никеля, вероятность образования которых следует из величины рН приэлектродного слоя, которая изменяется в пределах от 4 до 8.

Величина адсорбции при электроосаждении сплава никель-хром лежит в пределах  $1,1 \cdot 10^{-5} \div 8,5 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>2</sup> (основа – сталь 45),  $4,8 \cdot 10^{-5} \div 5,2 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>2</sup> (основа – электролитическое железо) и  $4,7 \cdot 10^{-5} \div 17,1 \cdot 10^{-5}$  (основа – электролитический никель). При смещении потенциала поляризации в катодную область величина ад-

сорбции увеличивается, что может быть обусловлено изменением состояния приэлектродного слоя.

На структуру и свойства электрохимических осадков влияют плотность катодного тока и материал основы электрода. Было изучено влияние величины катодного тока на физико-механические свойства сплава многослойных покрытий.

**Таблица 1. Влияние плотности катодного тока на свойства сплава никель–хром, нанесенного на стальную основу**

Плотность тока $i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	Микротвердость Н, кг/мм <sup>2</sup>	Предел прочности $\sigma$ , МПа	Коэффициент трения $f$
15	170	499	0,36
20	195	572	0,27
25	170	499	0,36

**Таблица 2. Влияние плотности катодного тока на свойства сплава никель–хром, нанесенного на подложку из электрохимически осажденного железа**

Плотность тока $i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	Микротвердость Н, кг/мм <sup>2</sup>	Предел прочности $\sigma$ , МПа	Коэффициент трения $f$
15	170	499	0,29
20	315	927	0,23
25	195	572	0,25

**Таблица 3. Влияние плотности катодного тока на свойства сплава никель–хром, нанесенного на подложку из электрохимически осажденного никеля**

Плотность тока $i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	Микротвердость Н, кг/мм <sup>2</sup>	Предел прочности $\sigma$ , МПа	Коэффициент трения $f$
15	95	278	0,34
20	224	659	0,27
25	195	572	0,29

При изменении плотности катодного тока от 15 до 20 А/дм<sup>2</sup> физико-механические свойства сплава никель–хром улучшаются. Увеличиваются микротвёрдость и предел прочности, снижается коэффициент трения скольжения (табл. 1 - 3). Возрастание микротвердости обусловлено включением в осадки водорода и гидроксидов, ведущим к деформированию и сжатию кристаллов. При увеличении плотности тока от 20 до 25 А/дм<sup>2</sup> возрастает хрупкость покрытий, что приводит к снижению микротвердости и предела прочности.

ет хрупкость покрытий, что приводит к снижению микротвердости и предела прочности.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК–УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Целуйкин В.Н., Корешкова А.А., Целуйкина Г.В., Неверная О.Г.

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.  
413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, д. 17  
e-mail: tseluikin@mail.ru*

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе цинка используют для коррозионной защиты стальных изделий с улучшением их физико-механических свойств. Около половины мирового производства цинка приходится на долю электрохимических покрытий. Эксплуатационные свойства КЭП в значительной степени определяются природой дисперсной фазы. В настоящее время активно исследуются композиционные покрытия, модифицированные наноразмерными частицами различной природы. Это связано с улучшением функциональных свойств КЭП, которого можно достичь при включении в металлическую матрицу различных наночастиц.

Цель настоящей работы – получить композиционные покрытия цинк–УНТ в реверсивном режиме, а также исследовать их трибологические и коррозионные свойства. Преимущество реверсивных режимов электролиза заключается в значительно большем количестве параметров, контролирующих процесс осаждения покрытий. Нестационарные режимы способствуют формированию покрытий с большим содержанием наночастиц и равномерным их распределением в осадке.

Для осаждения цинковых покрытий используют различные электролиты, которые можно условно разделить на кислые, слабокислые, нейтральные и слабощелочные, щелочные. Ко второму типу относятся сульфатные аммонийные электролиты, позволяющие достичь высокого выхода по току и обладающие хорошей рассеивающей способностью.

КЭП на основе цинка получали из электролита следующего состава, г/л:  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  120;  $NH_4Cl$  200; полиэтиленполиамин 5; углеродные нанотрубки 0.05. Покрытия осаждали на стальную основу (сталь 45) при комнатной температуре с постоянным перемешиванием раствора. Осадки чистого цинка получали из электролита приве-

денного состава без дисперсной фазы.

Ведение УНТ в состав сульфатного аммонийного электролита цинкования оказывает влияние на кинетику электродных процессов. Наблюдается уменьшение скачков потенциалов на  $E, t$  – кривых при переходе от катодного периода к анодному. Вероятно, частицы УНТ продвигаются к катоду и встраиваются в кристаллическую решетку электролитического осадка не только за счет конвекции, но и вследствие адсорбции на их поверхности катионов цинка. Ионы, адсорбированные на частицах УНТ, участвуют в связывании дисперсной фазы с электродной поверхностью, что усиливает адгезию.

При переходе от цинкового покрытия без дисперсной фазы к КЭП цинк–УНТ микротопография поверхности электролитических осадков меняется. Композиционное покрытие имеет мелкозернистую поверхность. Очевидно, дисперсные частицы УНТ выступают в качестве центров кристаллизации и способствуют равномерному распределению цинка по катодной поверхности. Следует отметить, что с ростом толщины осадка КЭП цинк–УНТ не наблюдается его разрыхления.

Изменение структуры электролитического осадка должно сказываться на его функциональных свойствах. Одной из важных в практическом отношении характеристик металлических поверхностей является коэффициент трения скольжения  $f$ . Согласно закону Амонтона, коэффициент трения зависит от природы контактирующих материалов и не зависит от нагрузки. В случае КЭП цинк–УНТ коэффициент трения скольжения уменьшается в 1.25 – 1.35 раза по сравнению с цинковыми осадками без дисперсной фазы. Это связано с тем, что углеродные нанотрубки, которые при электроосаждении включаются в цинковую матрицу, выполняют функцию сухой смазки (эксперимент проводился в условиях сухого трения).

Другим важным эксплуатационным свойством гальванических покрытий является коррозионная стойкость. Испытания, проведенные в 3% NaCl, показали, что ширина области потенциалов пассивного состояния ЕП для КЭП в 1.30 – 1.40 раза превышает значения данной величины для чистых цинковых покрытий.

На основании проведенных исследований можно заключить, что введение частиц УНТ в электролит цинкования способствует формированию КЭП. Углеродные нанотрубки оказывают определяющее влияние на трибологические и коррозионные свойства композиционных покрытий, полученных в реверсивном режиме.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА СПЛАВА ЖЕЛЕЗО–ХРОМ

Целуйкина Г.В., Сергин И.А., Целуйкин В.Н., Попова Н.Е.

*Энгельсский технологический институт (филиал)  
Саратовского государственного технического университета  
им. Гагарина Ю.А.  
413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, д. 17  
e-mail: tseluikin@mail.ru*

Электролитические сплавы железо–хром представляют существенный практический интерес. Их использование возможно в восстановительной технологии. Применение железо–хромовых покрытий в последние годы приобретает особое значение в связи с экономией дефицитного и дорогостоящего хрома и исключением из производства электролитов на основе хрома (VI).

Нанесение сплава железо–хром проводили из электролита состава в г/л:  $\text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – 200;  $\text{CrCl}_3$  – 100;  $\text{HCl}$  – 2;  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 100.

Функциональные свойства сплава железо – хром определяются их структурой и составом.

В данной работе определено влияние плотности катодного тока на состав сплава железо – хром, нанесённого на медную пластину, толщиной 10 мкм при температуре 40°С. Состав сплава определяли с помощью портативного анализатора химического состава X-Met, model XMDS 2726. Точности измерения  $\pm 0,05\%$ . Измерение проводилось в пяти точках образца.

Для полученных сплавов измерена величина коэффициента трения скольжения по формуле:

$$f = \frac{F_{\text{тр}}}{P} = \text{tg}\alpha$$

где  $F_{\text{тр}}$  – сила трения скольжения;  $P$  – сила, с которой контртело давит на испытываемую поверхность.

В качестве контртела использовали стальной образец. Масса

Таблица 1. Влияние плотности катодного тока на свойства сплава никель–хром, нанесенного на стальную основу

Плотность катодного тока, А/дм <sup>2</sup>		8	10	12
Состав сплава Fe–Cr, %	Fe	61,56	47,33	16
	Cr	39,44	52,66	84
Величина коэффициента трения, <i>f</i>		0,40	0,38	0,35

контртела составляла 1 г во всех испытаниях.

Экспериментальные данные представлены в таблице.

Таким образом получены сплавы железо – хром и определены их функциональные свойства.

# ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА И СОСТАВА РАСТВОРА НА СОСТАВ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ЦИНК-КОБАЛЬТ НА СТАЛИ

Ченцова Е.В., Сидоров А.С., Попова Н.Е.

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю.А.  
413100, Саратовская обл., г. Энгельс, площадь Свободы, д.17  
тел./факс: (8453) 95-35-53, [ter@techn.sstu.ru](mailto:ter@techn.sstu.ru)*

При разработке современных материалов и технологий одним из перспективных направлений исследований являются работы в области электроосаждения сплавов в нестационарном режиме электролиза. К числу наиболее широко используемых защитных сплавов относятся покрытия на основе цинка с металлами подгруппы железа: Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe, применяемые взамен токсичных кадмиевых покрытий и в целях экономии дефицитных металлов (Ni, Co) [1]. Наиболее распространенные сплавы, характеризующиеся высокими защитными свойствами, содержат Ni 10-15%, в то же время легирование цинкового покрытия Co менее 1% позволяет достигнуть оптимальных функциональных свойств [1,2].

В работе было проведено исследование влияния режима импульсного ступенчатого электролиза, содержания борной кислоты в растворе, перемешивания на состав и свойства гальванических осадков цинк-кобальт, осажденных на стальном электроде в сульфатном малоцентрированном электролите. Величина тока первого импульса составляла 5 мА/см<sup>2</sup>, длительность  $\tau_1 = 0,2...5$  с, второго 80 мА/см<sup>2</sup>, длительность  $\tau_2 = 0,2...1$  с.

Количественный анализ полученных образцов показал, что при увеличении длительности высокого импульса тока (80 мА/см<sup>2</sup>) содержание кобальта в покрытии возрастает. Борная кислота при высоком содержании в растворе (30 г/л) оказывает ингибирующее действие на осаждение кобальта в растворах с перемешиванием и без него. В присутствии частиц  $H_3BO_3$  отмечено снижение величины выхода по току (ВТ) образцов.

Осадки цинк-кобальт характеризуются аномально высоким ВТ, который связывают с включением в покрытие гидроксидов выделяющихся металлов [2]. Эффект устраняется перемешиванием растворов при осаждении покрытий. Отмечено, что перемешивание раство-



ра способствует обогащению осадков цинком (табл.1).

Микроструктурные исследования осадков цинк-кобальт показали, что наиболее равномерные покрытия формируются при наложении коротких импульсов тока 0,2 с. Также микроструктура покрытий улучшается при введении в раствор  $H_3BO_3$  и перемешивании растворов.

Исследование коррозионной стойкости образцов в 3%-ном растворе NaCl потенциодинамическим методом показало, что введение в состав раствора осаждения покрытий цинк-кобальт борной кислоты и перемешивание раствора повышает коррозионную стойкость полученных образцов (табл.1).

Таблица 1. Влияние состава электролита и перемешивания раствора на количественный состав и выход по току осадка цинк-кобальт, полученного в импульсном режиме электролиза ( $5 \text{ мА/см}^2 \text{ 1с}$ ,  $80 \text{ мА/см}^2 \text{ 1с}$ ) в сульфатном растворе

Содержание $H_3BO_3$ , г/л	Перемешивание	Состав осадка, %		Выход по току, %	$\Delta E_{КОР}$ , В
		цинк	кобальт		
-	-	83,27	16,72	139	0,34
10	-	83,06	16,93	116	0,39
30	-	89,46	10,54	123	0,49
-	+	98,34	1,65	90,86	0,44
10	+	96,96	3,04	89,71	0,54
30	+	98,73	1,26	80,11	0,48

#### Литература:

1. Хегде А.Ч. , Тангарадж В. Электроосаждение сплава Zn-Co и исследование его характеристик // Электрохимия. 2009. Т. 45. №7. С. 811-816.
2. Yogesha S., Udupa K.R., Hegde A.C. Surface modification by multilayered Zn-Co alloy coatings // Surface Engineering. 2012. V. 28, № 1. P. 49-56.

## **ФОРСУНКИ И РАСПЫЛИТЕЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ LECHLER ДЛЯ СТРУЙНОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ**

Черепович Ф.Ф.

*ООО «Крафтлог»; 123592, г.Москва, ул.Кулакова, д.20, стр.1А  
Телефон/факс (495) 989-87-07; [www.kraftlog.ru](http://www.kraftlog.ru); [info@kraftlog.ru](mailto:info@kraftlog.ru)*

Основной темой доклада является важность правильной работы форсунок и распылительных систем в оборудовании для струйной обработки поверхностей. Очень много различных факторов влияет на процесс выбора такого оборудования. Зачастую, при решении технических вопросов (габариты, производительность, давление, насосы, расходы и т.д.) самой форсунке уделяется крайне мало внимания. Но ведь именно она, как оконечное устройство, непосредственно воздействуют на обрабатываемую поверхность.

В начале доклада освещаются теоретические аспекты работы распылительных систем. На примере диаграммы Зиннера рассматривается влияние различных факторов на эффективность процессов мойки. Делается вывод о возможности сокращения материальных и временных затрат за счет увеличения силы механического воздействия.

Далее, последовательно, рассматриваются три основных применения форсунок для струйной обработки поверхностей.

Первое применение - это производство печатных плат. Форсунки используются в модулях проявления, при каскадной промывке, снятии резиста и других процессах.

Вторым применением является использование форсунок в агрегатах химической струйной подготовки поверхностей перед окраской. Промывка, обезжиривание, активация, фосфатирование, пассивация это процессы, которые невозможно эффективно выполнить без использования распылительных систем.

Третьим применением форсунок является их использование в струйных моечных установках различного типа, в том числе и высокого давления.

Приводятся конкретные примеры, освещаются инновации и преимущества различных распылительных систем.

## АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА ТРУБОПРОВОДОВ НОВОГО ТИПА

Черкасов Н.М., Гладких И.Ф., Даниленко Ю.В.

ООО «Научно-исследовательский центр «Поиск»,  
450049, г. Уфа, ул. Новоженова, 86, а/я 8;  
8(347)284-35-53, 284-82-23; e-mail: srcpoisk@ufanet.ru

Анализируя опыт эксплуатации магистральных трубопроводов можно выделить одну из значимых причин их разрушения: интенсивное развитие коррозионных процессов.

Защита трубопроводов от коррозии традиционно обеспечивается двумя составляющими - антикоррозионными покрытиями и средствами электрохимической защиты. Изоляционные покрытия, применяемые на подземных магистральных трубопроводах, должны удовлетворять следующим основным требованиям:

- обладать высокими диэлектрическими свойствами;
- быть сплошными;
- быть водонепроницаемыми, механически прочными, эластичными и термостойкими;
- конструкция покрытий должна допускать возможность механизации их нанесения на трубы, а используемые материалы должны быть недорогими, недефицитными и долговечными.

Несмотря на постоянное совершенствование конструкций изоляционных материалов, а также технологий их нанесения, механизм защитного действия большинства известных на сегодняшний день изоляционных материалов основан только на барьерном эффекте, предотвращающем проникновение агрессивной среды к металлу трубы. Адгезия этих покрытий к металлу имеет физическую природу. Компоненты агрессивной среды, проникая под покрытие, приводят к развитию коррозионных процессов. Продукты коррозии, образуясь под покрытием, отторгают его от поверхности металла. В результате этого адгезионная прочность покрытий снижается, и как следствие происходит развитие коррозии.

Подход к решению задачи заключается в использовании совершенно иных принципов защиты металла от коррозии, осуществляемых на молекулярном уровне, когда происходит химическое взаимодействие функциональных групп органической части изоляционного покрытия с активными ионами металла на поверхности трубы, с об-

разованием стойких комплексных соединений.

Примером такой защиты может служить антикоррозионный материал нового поколения – асмол. Асмол (асфальтосмолистый олигомер) получается из остаточных нефтепродуктов обработкой их серной кислотой, что приводит к образованию малорастворимых сульфокислот, высокомолекулярных карбоновых кислот, фенолов и других веществ, которые относятся к классу поверхностно-активных веществ.

Опытно-экспериментальные данные показывают, что материалы на основе асмолы являются чрезвычайно эффективным протектором коррозии стальных труб.

Проведены исследования особенностей структуры стали после обработки асмолом методами растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и оптической микроскопии.

При помощи точечного метода был определен структурный состав сплава по объему.

Результаты данных исследований показали, что структура стали у поверхности отличается от глубинной структуры, также отмечено снижение количества частиц перлита, изменение их формы и увеличение количества феррита. Кроме этого установлено увеличение содержания элементного углерода.

Взаимодействие сульфокислот асмолы с продуктами коррозии или ионами металла приводит к образованию защитной пленки на поверхности стали. В связи с этим проведено непосредственное измерение толщины пленок на стали при взаимодействии с асмольной грунтовкой методом калотестера.

Покрытия на основе нефтеполимера Асмол не только препятствует проникновению коррозионно-активных веществ к поверхности металла трубы, но и как показывают исследования, создает условия для изменения химического состава поверхностного слоя металла трубы и увеличения коррозионной стойкости стали. Кроме того, материал обладает способностью модифицировать и транспортировать вглубь покрытия продукты коррозии, что предотвращает отслаивание покрытия от защищаемой поверхности.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что защитный эффект асмолы обусловлен не формированием на поверхности стали физического барьера в паре «почвенный электролит – сталь», а химическим взаимодействием функциональных групп асмолы с металлом трубы. Формируется двухуровневая структура на поверхности металла, не являющаяся тонкой поверхностной пленкой, склонной к отслоению при старении покрытия, а представляющая собой единый с металлической подложкой достаточно объемный поверхностный слой.

## ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ДИОКСИДА СВИНЦА

Шпекина В. И., Савельева Е. А., Коротков В. А.

*Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.  
413100 г. Энгельс, Саратовской области, пл. Свободы, 17  
E-mail: tep@techn.sstu.ru*

Среди ампульных резервных источников тока (РИТ) наибольшее распространение получили РИТ на основе электрохимической системы свинец-диоксид свинца, активируемые хлорной кислотой. Биполярные электроды для такой системы получают электроосаждением активных материалов на металлическую основу. Наибольшую сложность представляет получение диоксидносвинцового слоя: при электроосаждении  $PbO_2$  может наблюдаться растворение металлической основы, возникновение внутреннего напряжения в осадках, все это негативно влияет на адгезию  $PbO_2$  с основой.

Ранее [1] было показано, что применение ультразвука облегчает электроосаждение  $PbO_2$ ; сделано предположение о механизме процесса и об иницировании ультразвуком образования зародышей  $PbO_2$  на поверхности основы.

Целью работы явилось изучение начальных стадий электроосаждения  $PbO_2$  на гладкую платиновую и оксидированную стальную основы и влияния ультразвука на этот процесс.

Снимались потенциостатические  $i-t$  – кривые при потенциалах электроосаждения диоксида свинца. Полученные кривые имеют характерный максимум. Анализ восходящей ветви  $i-t$ -кривой позволил утверждать, что образуются трехмерные зародыши. Время установления максимума и величина плотности тока в нем позволили оценить число зародышей диоксида свинца, образующихся на поверхности в начальный момент. Проведенные расчеты показали, что при воздействии ультразвука число зародышей  $PbO_2$  значительно увеличивается и на платиновом, и на оксидированном стальном электродах. Однозначной зависимости числа зародышей от потенциала поляризации не наблюдается.

### **Литература:**

1. Шпекина В. И., Савельева Е. А. Применение ультразвука при электроосаждении диоксида свинца. 8-я международная выставка и конференция «Покрытия и обработка поверхности». Тезисы докладов, 2011 г.



**Expo  
Coating**  
ST. PETERSBURG

**7–9  
октября  
2015**

Санкт-Петербург  
КВЦ «ЭКСПОФОРУМ»

## 2-я Международная выставка технологий, оборудования и материалов для обработки поверхности и нанесения покрытий




В рамках выставки:

**5-я Международная научно-практическая конференция**  
«Покрyтия и обработка поверхности. Последние достижения  
в технологиях, экологии и оборудовании»

Организаторы:  primexpo  ITE

тел.: +7 (812) 380 6002/00,  
e-mail: coating@primexpo.ru

[expocoating-spb.ru](http://expocoating-spb.ru)

При участии:  РХТУ им. Д. И. Менделеева  
Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева  
Московское химическое общество им. Д. И. Менделеева  
Российское общество гальванотехников

В рамках:  XIX Международного форума  
«Российский промышленник»

И ЛУЧШЕ, И ДЕШЕВЛЕ!

 **PrimaTek**

ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ



[www.primatek.ru](http://www.primatek.ru)

Сборник научных трудов

# **ПОКРЫТИЯ и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ**

**Последние достижения в технологиях,  
экологии и оборудовании**

Материал репродуцирован с оригинала автора

Составитель: Е. С. Орехова  
Компьютерная вёрстка: Е. В. Царева

Формат 60x84 1/16  
Усл. печ. л. 5,12 Уч.-изд. л. 5,1. Тираж 150 экз.  
Заказ

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева.  
Издательский центр  
Адрес университета и издательского центра:  
125047 г. Москва, Миусская пл., д.9