РХТУ им. Д.И. Менделеева
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Московское химическое общество им. Д.И. Менделеева
Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности»

6-я Международная конференция

ПОКРЫТИЯ и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Посдедние достижения в технологиях
и оборудовании
(сборник тезисов докладов)

18-20 марта 2009 г.

Москва СК «Олимпийский»

УДК 621.357:504
ББК 34.663:28.081
Г-17

Г-17 6-я Межждународная конференция
«Покрытия и обработка повыерхности»
Сборник тезисов докладов

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, твердых 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.

ISBN 978-7237-0723-8

УДК 621.357:504
ББК 34.663:28.081

© Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева

Замена ионов никеля и нитрит-иона в раствора кристаллического фосфатирования

Абрашов А.А., Ваулина Т.В., Мазурова Д.В., Григорян Н.С.,Акимова Е.Ф.*, Василенко О.А., Харламов В.И., Ваграмян Т.А.

РХТУ им. Д. И. Менделеева, Москва; т/ф. (499) 978-61-95
**ОАО НИИ ЛКП с ОМЗ «Виктория», г.Хотьково*

Кристаллические фосфатные покрытия широко используются для защиты металлов от коррозии в сочетании с ЛКП, а также как самостоятельные антикоррозионные покрытия в сочетании с ингибирующими пропитками или маслами. Выпускаемые отечественной промышленностью растворы для формирования кристаллических фосфатных покрытий содержат в своем составе токсичные ионы никеля.

Кроме того, в качестве ускорителя в ряде растворов фосфатирования используется нитрат-нитритный ускоритель, применение которого сопровождается усложнением технологии, связанной с необходимостью постоянного дозирования нитрит-иона в процессе фосфатирования.

В настоящей работе исследована возможность замены в фосфатирующем растворе ионов Ni^{2+} на ионы Cu^{2+}, а также замена нитрит – иона на более стабильный и менее токсичный азотсодержащий органический ускоритель, такой как гидроксиламин.

Показана возможность замены нитритного ускорителя в растворах на основе КФ-14 на гидроксиламин и определена оптимальная концентрация (0,75-2 г/л), при которой формируются слои с наибольшей ЗСА.

Установлено, что слои хорошего качества, с высокой защитной способностью формируются в диапазоне концентраций ионов меди 15-50 мг/л 30-50 мг/л ионов меди в растворе КФ-7 и КФ-14 соответственно, что объясняется меньшей пористостью форми-

рующихся в этих условиях покрытий. Увеличение концентрации ионов меди в растворах более 50 мг/л сопровождается ухудшением качества и внешнего вида слоя. Покрытия становятся рыхлыми мажущимися с очевидным медным оттенком.

При замене нитрит иона в растворе КФ-14 на гидроксиламин слои хорошего качества формируются и в отсутствие в растворе ионов меди, однако ЗСА покрытий максимальна в диапазоне концентраций 40-50 мг/л ионов меди, что также объясняется меньшей пористостью покрытий.

По динамическим кривым процесса фосфатирования в растворах рассчитаны токи растворения железа для различных значений продолжительности процесса.

Установлено, что присутствие в растворе фосфатирования ионов, более положительных, чем обрабатываемый металл, приводит к возрастанию начальных токов коррозии примерно в 2 раза. Установлено, что наибольшие токи растворения железа в начальный момент времени наблюдаются при использовании в качестве ускорителя нитрата и гидроксиламина. Следует отметить, что в этом случае наблюдается более резкое снижение тока растворения в ходе процесса, чем в растворах с нитрат-нитритным ускорителем.

Были сняты катодные и анодные поляризационные кривые в фоновых растворах фосфатирования с различными ускорителями, в которых фосфат – ионы были заменены на сульфат – ионы при сохранении ионной силы раствора.

Катодные поляризационные кривые снимали на платине, во избежание попадания в раствор ионов железа в результате химического растворения стального образца, анодные поляризационные кривые снимали на стальном образце. Установлено, что при замене пары нитрат/нитрит на гидроксиламин происходит ингибирование (на 100 мВ) процесса выделение водорода. Этим, по-видимому, объясняется невозможность получения качественных покрытий в этом случае. Во всех остальных случаях, т.е. при использовании в качестве ускорителя пары нитрат/нитрит или нитрат/гидроксиламин, катодные поляризационные кривые совпадают, что свидетельствует о соизмеримости скоростей катодной реакции процессов фосфатирования.

Известно, что медь, осаждаясь контактно, создает дополнительные микрокатодные зоны, ускоряя при этом процесс фосфатирования. Ионы никеля также ускоряют процесс, но, считается, что его механизм несколько иной. Ионы никеля и меди, включаясь в коллоидальную структуру зарождающихся фосфатов, по-видимому, облегчают образование нерастворимых соединений.

Методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии исследовано распределение меди и никеля по толщине фосфатного покрытия, сформированного в растворе КФ-7. Установлено, что если большая часть меди (60%) сосредоточена на поверхности подложки в виде контактно осадившегося металла, а 40% включаются в слой, то никель, наоборот, в основном включается в фосфатный слой (75%), а контактно осаждается лишь 25 %,

Результаты исследований свидетельствуют о том, что и медь и никель, осаждаясь контактно на стальной поверхности создают дополнительные микрокатодные зоны, ускоряя при этом процесс фосфатирования, причем медь в большей степени, чем никель.

Кроме того, ионы никеля и меди, включаясь в структуру зарождающихся фосфатов, по-видимому, облегчают образование нерастворимых соединений и способствуют формированию более плотных и мелкокристаллических слоев с высокой защитной способностью.

Особенности эксплуатации кислых электролитов оловянирования*

Аверин Е.В., Кулюшина Н.В., Космодамианская Л.В., Григорян Н.С., Смирнов К.Н., Харламов В.И.

РХТУ им. Д.И.Менделеева, г. Москва, 125047, Миусская пл., д. 9
тел. (499) 978-61-95, E-mail: semm@online.ru

В настоящее время в России для нанесения блестящих покрытий оловом и сплавом Sn-Bi преимущественно применяются сернокислые электролиты, имеющие ряд технологических недостатков.

Так, в процессе хранения и эксплуатации электролитов ионы Sn(II) окисляется растворенным кислородом до ионов Sn(IV), которые гидролизуются с высокой скоростью. Гидролиз приводит к образованию в электролите нерастворимой мелкодисперсной фазы метаоловянной кислоты, которая, включаясь в покрытие, ухудшает его функциональные свойства. Процессы окисления и гидролиза приводят к существенным безвозвратным потерям олова. Кроме того, частицы метаоловянной кислоты чрезвычайно мелкодисперсны, поэтому их взвесь практически не отстаивается, а для фильтрации требуется дорогостоящее оборудование.

Для удаления из электролита метаоловянной кислоты были иссле-дованы различные вещества, используемые в качестве флокулянтов. Наиболее эффективным для условий эксплуатации электролитов в промышленности оказалось вещество из группы полиакриламидов (ЦКН-34). Установлено, что для достижения максимальной степени очистки электролита необходимо введение в него флокулянта из расчета 5-6 мг на грамм метаоловянной кислоты (в пересчете на металл). В этом случае примерно через 30 минут электролит становится прозрачным, а на дне емкости образуется плотный осадок белого цвета, легко поддающийся фильтрации или декантации.

В электролитах без антиоксиданта, хранящихся в открытых для дос-тупа воздуха емкостях, практически все Sn(II) переходит

в Sn(IV) примерно за 30 суток. При этом электролит становится мутным, что свидетельствует о гидролизе солей Sn(IV) и образовании метаоловянной кислоты. При введении антиоксиданта ЦКН-32 в количестве 4 г/л концентрация Sn(II) в электролитах в течение длительного времени не меняется.

В состав многих блескообразующих композиций входит весьма токсичный формальдегид. Кроме того, такие композиции позволяют получать блестящие покрытия только при достаточно высоких катодных плотностях тока (выше 2 А/дм^2).

Для получения блестящих покрытий оловом и его сплавами разработан комплекс добавок (ЦКН-33 (30 мл/л) и ЦКН-31 (6 мл/л)), исключающий применение в составе электролита формальдегида и позволяющий получать блестящие оловянные покрытия, в т.ч. и при низких плотностях тока (от 0,4 А/дм^2). При использовании добавок происходит некоторое увеличение катодного выхода по току олова (или его сплава) и рассеивающей способности электролита по металлу.

Накопление ионов Sn(IV) в электролитах оловянирования возможно также в результате анодного растворения.

Поляризационные измерения показывают, что процесс анодного растворения протекает без каких-либо затруднений в широком диапазоне плотностей тока, а солевая пассивация анодов в сернокислых электролитах наступает лишь при 23-25 А/дм^2.

Исследовано влияние анодной плотности тока на парциальные доли Sn(II) и Sn(IV) при растворении литых и катаных анодов. Установлено, что при растворении литых анодов доля Sn(IV) от общего количества растворяющегося олова составляет около 0,2% при плотности тока 4 А/дм^2, а его доля при 15 А/дм^2 возрастает до 5%. При использовании ка-таных анодов процесс растворения олова до Sn(IV) затруднен, и при 15 А/дм^2 его доля составляет всего 4%.

При эксплуатации электролитов для осаждения сплава олово-висмут происходит контактное выделение висмута на оловянных анодах, как во время технологических пауз (в случае нахождения анодов в электролите без тока), так и во время электролиза, что существенно осложняет контроль содержания легирующего компонента в электролите и сплаве.

Установлено, что в бестоковом режиме при непрерывной выдержке анодов в электролите скорость контактного осаждения висмута в начальный момент эксперимента составляет 0,07 – 0,15 г/дм^2*час. Причем, в течение первых 4-5 часов она падает примерно в 15-20 раз. В процессе электролиза скорость контактного осаждения висмута сопоставима по величине с бестоковым режимом, практически не изменяется во времени и зависит только от концентрации висмута в электролите.

Другим сплавом для использования в радиоэлектронной промышленности является сплав олово-сурьма (до 0,5% Sb). Для осаждения такого сплава в электролит оловянирования с разработанной блескообразующей композицией вводилась сурьма в виде комплекса с органическим веществом в количестве 0,25 г/л (по мет.). Использование сурьмы в виде комплексного соединения позволяет повысить химическую и электрохимическую стабильность электролита. Так, при электролизе и в процессе хранения электролита не происходят гидролиз сурьмы и ее контактное выделение на оловянных анодах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (проект № 7010).

Циркониево-титановое фосфатирование перед окрашиванием порошковыми красками

Байзульдин Б.М.

ООО «СОНИС». РФ, 109240, г. Москва, ул. Яузская, 8-2.
Тел.: (495) 545-76-24. Факс: (499) 272-24-08.
Email: bmb@sonis-co.ru

Для обеспечения надлежащих физико-механических свойств и коррозионной стойкости порошковых лакокрасочных покрытий в подготовку перед их нанесением включают дополнительные операции по формированию на поверхности изделий тонких адгезионных слоев. Так, стальные поверхности традиционно обрабатывают в растворах фосфатирования: аморфного либо кристаллического. Изделия же из алюминиевых сплавов зачастую либо хроматируют в растворах шестивалентного хрома (что экологически неприемлемо), либо также подвергают аморфному фосфатированию.

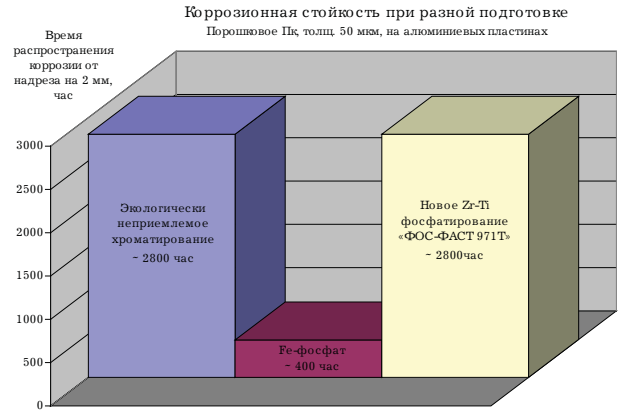
В США и других промышленно развитых странах всё более широкое распространение получают технологические процессы, в которых подготовка поверхности металлов перед порошковым окрашиванием осуществляется в растворах, приготовленных на основе сложных фторидсодержащих соединений циркония и титана [1,2]. Преимущества новых способов подготовки могут быть рассмотрены на примере технологии, разработанной английской фирмой «Блэкфаст» и именуемой в данном сообщении «циркониево-титановым фосфатированием».

Для подготовки перед порошковым окрашиванием алюминия, стали, оцинкованной стали или чугуна предлагается применять 1–2% раствор жидкого циркониево-титанового фосфатирующего концентрата нового поколения «ФОС-ФАСТ 971Т». Обработка может осуществляться распылением либо окунанием. Отличительной особенностью взаимодействия рабочего раствора с металлом является тот факт, что образующиеся продукты реакции идут, главным образом, на создание конверсионного слоя,

т.е. побочных продуктов, которые выделяются в виде шлама, существенно меньше, чем при традиционном фосфатировании. Как показала практика, благодаря низкому шламообразованию, ванны циркониево-титанового фосфатирования могут работать без замены по 18 и более месяцев, в отдельных случаях - до трех лет.

Формирующийся при этом адгезионный слой обеспечивает лакокрасочному покрытию отличные физико-механические свойства. Это подтверждается результатами независимых испытаний образцов с эпоксидно-полиэфирными порошковыми покрытиями толщиной ~ 50 мкм, нанесенными на стандартные стальные или алюминиевые пластины, предварительно обработанные в растворе циркониево-титанового фосфатирования. Тестирование прочности сцепления порошковых покрытий с подложкой показало, что выдержка образцов в перегретой воде при 125°С в течение 2 час к потери адгезии не приводит. Испытания коррозионной стойкости осуществлялись в теплой (35 °С) влажной атмосфере нейтрального 5% солевого тумана в соответствии со стандартами ASTM B117 и DIN 50021. На стальных пластинах было установлено, что время распространения коррозии от крестообразного надреза на 2 мм (стандарт ISO 2409) в 4 раза больше, чем при традиционном аморфном фосфатировании (696 и 168 час соответственно). Тесты с покрытиями на алюминиевых пластинах выявили (см. диаграмму), что циркониево-титановое фосфатирование по способности обеспечивать коррозионную стойкость нисколько не уступает экологически нерациональному хроматированию. И в том и в другом случае зафиксировано время ~2800 час - коррозия развивалась в 7 раз медленнее, чем на пластинах с железофосфатным подслоем.

Циркониево-титановое фосфатирование в качестве операции подготовки перед порошковым окрашиванием представляет собой экологически и экономически рациональную альтернативу традиционным обработкам поскольку: а) обеспечивает порошковым покрытиям высокую адгезию и коррозионную стойкость; б) пригодно для подготовки в одном и том же растворе изделий из различных материалов: алюминий, сталь, чугун, оцинкованная



сталь; в) демонстрирует низкое шламообразование, благодаря чему ванны способны работать без замены в десятки раз дольше, чем при обычном фосфатировании; г) относится к энергосберегающим технологиям - температура раствора от 35 °С; д) благодаря пониженной концентрации фосфатирующего концентрата (от 0,5%) и большому сроку службы раствора является высокоэкономичной технологией - на подготовку 1 м^2 поверхности изделий расходуется не более 2,5 мл фосфатирующего концентрата «ФОС-ФАСТ 971Т»; е) при необходимости подготовка может осуществляться всего в две стадии (вместо обычных пяти): 1) одновременно обезжиривание и фосфатирование и 2) промывка; это достигается введением в рабочий раствор дополнительно фирменной смеси ПАВ; ж) специальные требования к качеству промывной воды отсутствуют – можно использовать обычную водопроводную воду; з) процедура контроля простая - для корректировки раствора достаточно определять одну только общую кислотность.

Литература

1. Donald LaFlamme. Vanadate Conversion Coatings: Alternative to Phosphate. Products Finishing. 2006, No. 1, p. 7-11.

2. Donald LaFlamme. What to Consider when choosing ambient-temperature metal pretreatment. Products Finishing. 2009, No. 1, p. 8-12.

Влияние состава электролита на физико-химические свойства электролитически осажденного свинца

Боженова Е.Ю, Горбачев Н.В., Соловьева Н.Д.

Саратовский Государственный технический университет
Энгельсский технологический институт
413111, г. Энгельс Саратовской обл.,
пл. Свободы, 17 E-mail: tep@techn.sstu.ru

Использование электролитически осажденного свинца в качестве анодного материала в источниках тока различных систем предъявляет такие требования к покрытию как равномерность по толщине, хорошее сцепление с основой, малое количество пор, мелкокристалличность с достаточно развитой поверхностью. Перечисленные свойства определяются многими факторами, главным и решающим из них является выбор электролита свинцевания и режима электролиза.

В настоящей работе изучено влияние состава электролита на свойства электролитически осаждаемого свинца. Анализ литературных источников позволил остановиться на следующих типах электролитов:

1. Борфтористоводородный: $Pb(BF_4)_2$ 120 г/л + HBF_4 30 г/л + H_3BO_3 13.3 г/л + столярный клей 0,2 г/л., pH 1.0, t = 18-40°C.

2. Перхлоратный: $Pb(ClO_4)_2$ от 300 г/л до 500 г/л, $HClO_4$ от 2 г/л до 5 г/л, t = 35-60°C.

3. Электролит на основе хлорной кислоты и нитрата свинца: $Pb(NO_3)_2$ – 94 г/л, $HClO_4$ – 150 г/л, t = 18-25°C.

Электроосаждение свинцового покрытия проводилось на стальную основу марки 08 КПТ ГОСТ 503-81, δ = 0,2 мм. Учитывая влияние подготовки поверхности электрода на адгезию покрытия, при выборе состава электролита свинцевания анализировались результаты, полученные при использовании следующих вариантов подготовки поверхности стали: обработка в растворе H_2SO_4 (1,4 г/см^3)(№1, табл.1), в щелочном электролите КОН 550 г/л + $NaNO_3$ 125 г/л (№ 2), и химическое оксидирование в 48% растворе H_3PO_4 (№ 3). Расчетная толщина свинцового покрытия составляла 30 мкм. Для каждого состава электролита экспериментальным путем были определены плотности тока, при которых происходит осаждение равномерного, хорошо сцепленного с основой свинцового покрытия. Результаты электроосаждения приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Влияние состава электролита на качество свинцового покрытия, осажденного на стальную основу при 25°C

Растворы предварительной обработки стали	*Электролит свинцевания*	*i, А/дм^2*	*Характеристики свинцового покрытия*
Щелочной электролит ($KOH + NaNO_3$) (2), раствор H_2SO_4 (1)	*Борфтористоводородный (Электролит №1)*	*1*	*Покрытие блестяще-серебристое, равномерное*, поры визуально невидны, адгезия соответствует ГОСТ 93302-88*
Раствор H_3PO_4 (3) (48%)			*Покрытие неоднородное по цвету, неравномерное,заметна подложка, адгезия соответствует ГОСТ 93302-88*
Щелочной электролит ($KOH + NaNO_3$) (2), раствор H_2SO_4 (1) раствор H_3PO_4 (48%) (3)	*$Pb(NO_3)_2$ $HClO_4$ (Электроит №2)*	*1*	*Происходит частичное растворение стальной основы. Покрытие неравномерное, матовое, серого цвета, адгезия не соответствует ГОСТ 93302-88*
Щелочной электролит ($KOH + NaNO_3$) (2), раствор H_2SO_4 (1)	*$Pb(ClO_4)_2$ $HClO_4$ (Электроит №3)*	*2-3*	*Покрытие ровное, блестящее, серебристого цвета, поры визуально не видны, адгезия соответствует ГОСТ 93302-88*
Раствор H_3PO_4 (48%) (3)			*ПОкрытие неравномерное, блестящее, серебристого цвета, визуально заметны поры, адгезия не соответствует ГОСТ 93302-88*

** Равномерность покрытия определялась микрометром путем измерения в 3-4 точках. Разброс данных составлял ± (1÷2) мкм.*

В перхлоратном электролите (электролит № 3, таблица 1) при катодной плотности тока менее 2 А/дм^2 осаждение свинцового покрытия практически не происходило, а при $i_к$ > 3 А/дм^2 образуются крупнокристаллические осадки. В электролите на основе хлорной кислоты и нитрата свинца неравномерные осадки Pb образуются при $i_к$ = 1 А/дм^2. При увеличении или уменьшении катодной плотности тока осаждение Pb не происходит, наблюдается растворение стальной основы. При использовании борфтористоводородного электролита диапазон катодных плотностей тока для получения осадков требуемого качества расширяется, однако в диапазоне плотностей тока от 1,5 до 5 А/дм^2 на поверхности электрода образуются дендридообразные осадки, причем размер дендридов увеличивается с увеличением плотности тока. При снижении плотности тока до 0,5 А/дм^2 покрытие получается неравномерным, матовым, различных оттенков.

Как следует из данных табл. 1 для получения Pb покрытия представляют интерес электролиты №1 и №3, т.к свинцовое покрытие, полученное из них равномерное по толщине, имеет хорошее сцепление с основой, предварительно обработанной в щелочном электролите оксидирования или в растворе серной кислоты, содержит малое количество пор, мелкозернистое с достаточно развитой поверхностью.

Оценка эксплуатационной надежности металлоконструкций

Болдырева О.Н., Звягинцева А.В.

Воронежский государственный технический университет;
394026, Воронеж, Московский просп.,14;
Тел./факс:8 (4732) 55-19-39
E-mail: chemvstu@mail.ru

Оценка живучести выполнялась по детерминированной и стохастической моделям развития трещин. При этом для расчёта числа циклов нагружения до образования трещин заданной длины брали значения характеристик трещиностойкости материала, соответствующие 95 %-ной вероятности неразрушения

Детерминированная модель развития трещины [4] основана на зависимости, использующей эквивалентное значение приведённого эффективного повреждающего размаха напряжений $\Delta\sigma_{экв}$

$$N_ж = \frac{1}{C\,\Delta\sigma^n_{экв}\,(\sqrt{\pi})^n F^n(1-n/2)}\left[a_{кр}^{\,1-n/2} - a_o^{\,1-n/2}\right] \qquad (1)$$

где $N_ж$ – число циклов нагружения при росте трещины от начального размера a_o до критического $a_{кр}$;

C и n – характеристики трещиностойкости материала при 95 %-ной вероятности неразрушения;

F – геометрическая поправочная функция.

Стохастическая модель расчёта живучести, в отличие от детерминированной, учитывает поцикловой рост трещин [4] согласно выражению

$$a_К = \sqrt[1-n/2]{C\,\Delta\sigma^n_j\,(\sqrt{\pi})^n F^n(1-n/2) + a_Н^{\,1-n/2}} \qquad (2)$$

где $a_Н$ и $a_К$ – размер трещины соответственно до и после воз-

действия случайного размаха напряжение $\Delta\sigma_j$, смоделированного методом <Монте-Карло> в соответствии с принятым статистическим распределением;

$\Delta\sigma_j$ - текущий размах действующих напряжений.

Расчёт по формуле (3) выполняли: без учёта изменения размахов напряжений по мере роста трещины при постоянном значении поправочной функции F; с учетом изменения размахов напряжений по мере роста трещины при меняющемся значении поправочной функции *F=f(a)*.

Исходные данные для расчёта – напряжения в трещиноопасных участках металлоконструкции, представленные в виде закона распределения с параметрами $M(\Delta\sigma_{пр})$,$S(\Delta\sigma_{пр})$,и характеристики трещиностойкости материала (C, n, $\Delta К_{th}$). Алгоритм расчёта живучести представлен на рис.1.

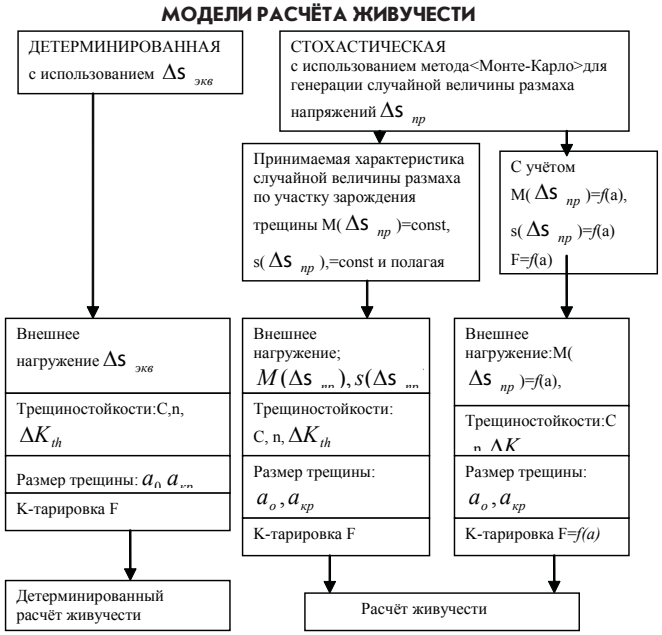


Рис.1. Алгоритм расчёта живучести участков металлоконструкций

Принимая нормальными законы распределения Q и R (со средними значениями и средними квадратическими отклонениями $\overline{R}$ и S_R , $\overline{Q}$ и S_Q), вероятность безотказной работы можно оценить по зависимости

$$U_p = - \frac{\overline{R} - \overline{Q}}{\sqrt{S_R^{\,2} + S_Q^{\,2}}} \qquad (3)$$

где U_p – квантиль, соответствующий рассчитанной вероятности отказа.

Литература:

1. Методические указания по определению остаточного ресурса металлических конструкций грузоподъёмных кранов. Краны мостового типа. – Спб : ЗАО СТЭК, 2002.

2. Д. Броек. Основы механики разрушения. Пер. с англ. – М.: Высшая школа,1980.

Очистка под покрытия стального проката и конструкций в судостроении

Васильев А.А., Голланд В.А., Хинская О.В.

ЦЕНТР ТЕХНОЛОГИИ СУДОСТРОЕНИЯ И СУДОРЕМОНТА
Промышленная ул.,д.7, Санкт Петербург, 198095,
тел.:(812)786-0401
факс: (812)786-0459 E-mail: cniits@telegraph.spb.ru

Надежность противокоррозийных покрытий и сроки их службы зависят в первую очередь от подготовки поверхности под окрашивание. В судостроении весь стальной металлопрокат перед обработкой очищается от окалины и ржавчины и грунтуется. При этом применяются два способа очистки стального металлопроката - дробеметный и абразиво-струйный. Дробеметная очистка представляет собой очистку потоком абразива, кото-рый выбрасывается на очищаемую поверхность с помощью лопаток рото-ра, вращающегося с большой скоростью (2500-3000 об/мин). В условиях непрерывной обработки проката этот метод в 5-10 раз производительнее дробеструйного, значительно экономичнее и позволяет достичь наивысшего качества очистки. Дробеметный способ используется в автоматических поточных линиях очистки и грунтования проката производства ведущих фирм мира.

Абразиво-струйная очистка представляет собой очистку, при кото-рой подача абразива производится в потоке сжатого воздуха. Основным преимуществом этого способа очистки является возможность применения переносного оборудования.

В современном судостроении приняты три варианта организации за-пуска металлопроката в производство:

- приобретение металлопроката в очищенном и загрунтованным со-стоянии;

- выполнение дробеметной очистки и грунтования на автоматизиро-ванных поточных линиях;

- выполнение очистки и грунтования на специализированных участках с использованием переносного струйно-абразивного и окрасочного оборудования и средств механизации.

Выбор варианта определяется, в первую очередь, количеством обрабатываемого в течении года на верфи металлопроката. На крупных судостроительных предприятиях целесообразно иметь собственные автоматизированные линии предварительной обработки (рис.1).

Для большинства применяемых в судостроении грунтовок требуемая степень очистки составляет Sa2,5 по стандартам ISO-8501 и ГОСТ 9.402.

Рис.1. - Зависимость срока окупаемости затрат на приобретение автоматической линии дробеметной очистки и грунтования от объема обработки металлопроката

К техническим новинкам в области обработки поверхности стального проката от окалины и ржавчины можно отнести разработанную в ОАО «ЦТСС» технологию очистки электрической дугой в вакууме. Данный процесс основан на возникновении устойчивого дугового разряда в виде множества хаотически перемещающихся малоамперных электрических разрядов, возбуждаемых между обрабатываемой поверхностью и системой электродов, вызывающих взрывоподобное отделение окалины и ржавчины от поверхности металла. Данная технология позволяет:

- обеспечить высокое качество очистки при полной экологической чистоте процесса;

- исключить использование расходных материалов, используемых при традиционных технологиях очистки (при дробеметной очистке – дро-би, при химической – травильных растворов);

- сократить на 30-40% металлоемкость оборудования и занимаемые производственные площади (рисунок 2).

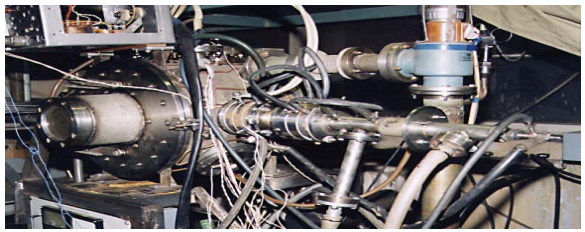


Рис.2. - Модуль очистки проволоки катанки и ленты с модулем нанесения покрытий
1 — камера очистки; 2 — модуль нанесения покрытий; 3 — клапан вакуумный;
4 — шлюзовое устройство

Полимерные материалы фирмы SIMONA AG применяемые в гальванотехнике

Венцель А, Рейнгольд А.

SIMONA AG, Германия
Адрес для переписки andrei.wenzel@simona.de
SIMONA AG, Teichweg 16, D-55606 Kirn, Germany,
Phone: +49 (0) 6752 14 236 Fax:+49 (0) 6752 14 358

Применение пластиков распространяется безостановочно во всех отраслях промышленности. Даже в тех областях, которые считались типичными для металлов. Это особенно наблюдается в хим. промышленности.[1] В гальванотехнике и всюду, где используются технологии обработки поверхности применяется в основном PP-H (гомополимер Полипропилена), PE (Полиэтилен) PVC (Поливинилхлорид) и PVDF (Поливинилиденфторид) для строительства и облицовки конструкций ванн, ёмкостей, теплообменников, вентиляторов трубопроводов и т.д.[2]

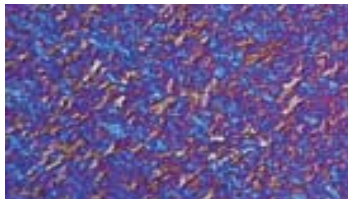
В этой сфере широкое применение PP-H обусловленно в виду следующих преимущественных характеристик по сравнению с таким традиционным материалом как сталь:

- Высокая химическая стойкость
- Хорошая и простая обрабатываемость
- Высокий срок эксплуатации до 100 лет для труб[3]
- Отличная теплоизоляция
- Низкий удельный вес
- Хорошая электрическая изоляция
- Хорошие антифрикционные свойства
- Высокая износостойкость
- Незначительное водопоглощение
- Стойкость против микроорганизмов
- Физиологическая безвредность

Однако PP-H имеет, по сравнению с металлами, из-за полимерной структуры, свои особенности, на которые надо обращать внимание при расчете конструкций:

· Рабочий температурный диапазон до макс. 100˚C
· Высокое тепловое удлинение
· Низкие показатели предела прочности при растяжении[4 5]

Не смотря на уже превосходные свойства полипропилена и его широкого применения в строительстве гальванических линий, фирме SIMONA AG удалось улучшить механические и химические свойства этого материала. Благодаря новому рецепту удалось повлиять на кристаллическую структуру PP-H. В результате получился уменьшённый диаметр сферолитов PP-H (сравните изображение 1 и изображение 2). Это имело решающее влияние на механические и химические свойства термопласта.



Изображение 1 PP-H, слабо α-облученный [6]

Изображение 2 дополнительно α-облученный SIMONA®PP-DWU AlphaPlus [6]

· Мелкая и гомогенная микроструктура
· Пониженное собственное напряжение
· Повышенная ударная вязкость (+ 30%) и увеличенная жесткость (+ 22%)
· Значительно более гладкая поверхность (Шероховатость - 50%)
· Улучшенное сопротивление против усталостных трещин (FNCT + 100%)
· Уменьшение диффузии жидкостей и газов
· Повышенная химическая стойкость
· Отличное качество сварки

Благодаря этим повышенным свойствами облученного PP-H (SIMONA® PP-DWU AlphaPlus) конструкции в гальванотехники и в других хим. областях возможно реализировать намного экономичнее и надёжнее по сравнению с обычно типами PP-H.

PP-DWU AlphaPlus является актуальной разработкой фирмы SIMONA AG которая пополняет широкий ассортимент продуктов - листы, стержни, сварочные пруты и профили из PP, PVC и PVDF- для применения в гальванотехнике и в других хим. областях [6 7].

Список литературы

1. Б. Тир Марл: Apparate Technik- Bau- Anwendung, Vulkan-Verlag Essen, Essen 1997, C 176-180
2. LPW-CHEMIE GMBH: Taschenbuch fur Galvanotechnik Band 1-Verfahrenstechnik-, Druckhaus Lubbe
3. DIN8077 Rohre aus Polypropylen (PP)- PP-H, PP-B, PP-R, PP-RC, 1997-07
4. SIMONA AG: Каталог Полуфабрикаты и готовые детали 08/2008
5. SIMONA AG: Полимерные полуфабрикаты в резервуаро- и аппаратостроении
6. SIMONA AG: SIMONA®PP-DWU AlphaPlus- Ваши преимущества в области промышленного резервуаро- и аппаратостроения 10/2007
7. SIMONA AG: SIMONA®PP-H AlphaPlus- Полипропилен нового поколения для систем промышленных трубопроводов 03/2008

Скорость коррозии сталей в дегазирующих растворах отравляющих веществ

Виноградов С.Н., Лысенко К.Н.

Пензенский государственный университет,
440026, Россия, г. Пенза, ул. Красная, 40,
тел. (8412) 368230, fax (8412) 565122, E-mail: hms@pnzgu.ru

Технологическое и вспомогательное оборудование для дегазации отравляющих веществ изготавливают из сталей Ст.3, Ст.45, 09Г2С и 20Х13. В качестве дегазирующих растворов используют: 5%-ный раствор ортофосфорной кислоты, 45%-ный раствор моноэтаноламина, 45%-ный раствор гидроксида натрия, а также смесь растворов 3%-ного раствора гидроксида натрия и 3%-ный раствор перекиси водорода, 3%-ный раствор гидроксида натрия, 3%-ный раствор перекиси водорода, 0,3%-ный раствор сульфита натрия. Все дегазирующие растворы в разной степени коррозионно агрессивны по отношению к сталям. Наиболее агрессивным является 5%-ный раствор ортофосфорной кислоты.

Стали Ст.3, 09Г2С и Ст.45 интенсивно подвергаются коррозии, особенно в начальный период коррозионных испытаний. Так, в первые двое суток испытаний скорость коррозии Ст.3, 09Г2С и Ст.45 составляет соответственно 140, 125 и 100г/(м^2·сутки), а спустя 20 суток испытаний – 17, 12 и 9г/(м^2·сутки). Это связано с образованием на поверхности образцов пассивных пленок трехзамещенных фосфатов железа, которые частично защищают металл от дальнейшего растворения, тем самым снижают скорость коррозии. Коррозия стали 20Х13 протекает менее интенсивно, что связано с образованием на поверхности образца пассивной пленки оксидной природы.

Коррозия выше приведенных сталей в органических и щелочных растворах при pH $\geq$ 7 протекает с кислородной деполяризацией. На катоде идет реакция восстановления кислорода, растворенного в растворе. На скорость коррозии с кислородной деполяризацией оказывает влияние процесс растворения кислорода воздуха в электролите, перенос растворенного кислорода из объема электролита к поверхности электрода, электрохимическая реакция ионизации кислорода и отводов продуктов электрохимической реакции от поверхности металла в объем раствора.

Зависимость величины потери массы от коррозии сталей в растворах моноэтаноламина, гидроксида натрия и его раствора с перекисью водорода и сульфитом натрия во времени примерно одинаковая. В первые 20 суток потери массы от коррозии растут примерно линейно, а в дальнейшем – заметно снижаются. Это связано с образованием на поверхности металла пассивных пленок, которые замедляют диффузию кислорода к поверхности металла. Так скорость коррозии Ст.3 в первые двое суток в растворе моноэтаноламина составила 0,2г/(м^2·сутки), что в 700 раз ниже скорости коррозии данной стали в растворе ортофосфорной кислоты. Низкая коррозия металла в таких растворах обусловлена малой растворимостью кислорода, то есть малым количеством деполяризатора. В кислых растворах, в частности ортофосфорной кислоте, в качестве деполяризатора выступают ионы водорода, их концентрация значительно больше концентрации кислорода в растворе.

Таким образом, вследствие низкой скорости коррозии конструкционных сталей в органических и щелочных растворах, используемых для дегазации отравляющих веществ, при изготовлении технологического и вспомогательного оборудования не требуется дополнительной защиты сталей от коррозии. При использовании в качестве дегазирующего раствора ортофосфорной кислоты требуется дополнительная защита стального оборудования от коррозии.

Прогноз и экспериментальная проверка состава раствора для электроосаждения сплава Cu-Co

Винокуров Е. Г., Каранаева М. Н., Бондарь В. В.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047 Москва, Миусская пл., д. 9, e-mail: vin@muctr.ru

Применение математических моделей выбора лигандов (**I**) [1, 2] и определения допустимой области общих концентраций металлов (**II**) [2, 3] в растворах для электроосаждения сплавов позволило разработать состав раствора для электроосаждения покрытий сплавом Cu-Co, обладающего гигантским магнитным электросопротивлением [4].

Сравнение прогноза модели (**I**) и значений констант устойчивости комплексных соединений Cu(II) и Co(II) с различными лигандами свидетельствует о возможности электроосаждения сплава Cu-Co из растворов глутаматных комплексов Cu(II) и Co(II).

Согласно модели (**II**) оптимальная общая концентрация ионов металлов в растворе находиться в области, описываемой следующими условиями: сумма общих концентрацией ионов металлов в растворе глутаматных комплексов должна находиться в диапазоне 0,1 − 0,7 М, а концентрация каждого из ионов металлов не должна превышать 0,62 М.

Критерием для уточнения оптимальных концентраций ионов металлов являлась допустимая плотность тока ($i_{доп}$, А/дм^2) электроосаждения качественных покрытий в ячейке Хулла. Оценку допустимой плотности тока проводили в растворах с постоянным отношением концентраций глутамата натрия к суммарной концентрации металлов, равным 3, и переменной концентрацией Cu(II) и Co(II) в растворе (pH 4,5-5): $CuSO_4$ + $CoSO_4$ − 0,2-0,8 М, глутамат натрия − 0,6-2,4 М Наибольшее значение $i_{доп}$ наблюдалось в растворах с суммарной общей концентрацией металлов 0,6 моль/л, что подтверждает выводы модели (**II**).

Допустимая плотность тока практически не зависит от концентрации глутамата натрия и pH раствора в исследованном интервале значений. Зависимость допустимой плотности тока от концентрации металлов в растворе характеризуются максимумом. На основании экспериментальных данных, найдено уравнение регрессии, описывающее связь между допустимой плотностью тока, концентрациями (моль/л) кобальта (cCo,) и меди (cCu) в растворе: $i = 12{,}6c_{Cu} - 22{,}8c_{Cu}^{\ 2} + 14{,}6c_{Co} - 20{,}4\ c_{Co}^{\ 2} - 6{,}8\ c_{Cu}c_{Co}$.

Построены линии равного уровня и определён оптимальный состав раствора для электроосаждения сплава Cu-Co из растворов глутаматных комплексов ионов этих металлов: сульфат меди − 0,15-0,3 М, сульфат кобальта − 0,2-0,35 М, глутамат натрия − 1,42-1,95 М, pH 4,5-5,0.

Из раствора оптимального состава, согласно прогнозу, возможно электроосаждение сплава Cu-Co до плотности тока 3,5 А/дм^2. Экспериментально установленное значение составляет 3,2 А/дм^2, что с учетом погрешности определения (÷10%) соответствует расчетной величине.

Исследование влияния плотности тока на состав сплава и его выход по току (ВТ) при электроосаждении из раствора оптимального состава показало (рис.), что при увеличении плотности тока от 0,5 до 3,0 А/дм^2 ВТ сплава уменьшается от 100 до 50 %, а содержание кобальта в сплаве существенно не изменяется. Например, при электроосаждении сплава из раствора (pH 5) 0,25 М $CuSO_4$ + 0,3 М $CoSO_4$ + 1,65 М глутамат натрия увеличение плотности тока от 0,5 до 3 А/дм^2 уменьшает содержание Co в сплаве с 40 до 35 ат.% (рис., кр. 4).

Таким образом, разработан состав раствора для электроосаждения сплава Cu-Co, а полученные результаты подтверждают эффективность математических моделей, применяемых при разработке новых составов растворов для электроосаждения сплавов.

Литература:

1. Винокуров Е. Г., Бондарь В. В. // Известия вузов. Химия и химич. технология. 2009. Т. 52. № 2. С. 33 — 38.

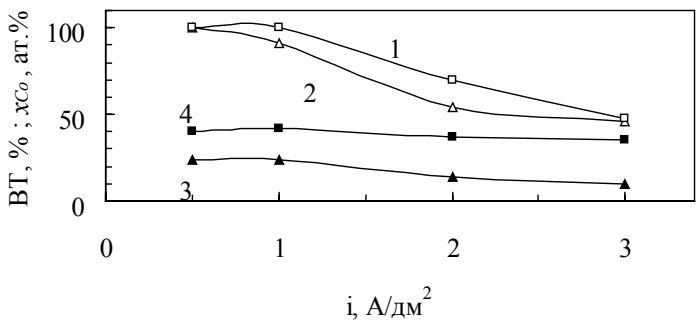


Рис. Зависимость ВТ сплава (1, 2) и содержания Со в сплаве Cu-Co (3, 4) от плотности тока. Состав растворов (pH 5): (1, 3) – 0,3 М $CuSO_4$ + 0,2 М $CoSO_4$ + 1,5 М глутамат натрия; (2, 4) – 0,25 М $CuSO_4$ + 0,3 М CoSO4 + 1,65 М глутамат натрия.

2. Винокуров Е. Г., Бондарь В. В. Модельные представления для описания и прогнозирования электроосаждения сплавов. М.: ВИНИТИ РАН, 2009. — 164 с.

3. Винокуров Е. Г., Бурухина Т. Ф., Каранаева М. А., Бондарь В. В. // Теоретич. основы химич. технол. 2008. Т. 42. № 6. С. 627 — 675.

4. Miyazaki K., Kainuma S., Hisatake K. Watanabe T., Fukumuro N. // Electrochimica Acta. — 1999. — V. 44, № 21-22. — P. 3713 — 3719.

Методы и устройства выравнивания плотности тока при электрохимической обработке длинномерных изделий микронных толщин

Воронина Т.А., Сироткин С.Н.

ООО НТЦ "Трубметпром", г. Челябинск, ул. Танкистов, 189-Б
тел. (351)771-25-01, тел./факс (351)771-39-36
e-mail: Ntctrubmetprom@mail.ru

Особо важное значение при ЭХО длинномерных изделий микронных толщин (ДМИМТ) приобретает соблюдение и улучшение равнотолщинности и геометрии сечения по всей длине изделия, что, в свою очередь, достигается применением автоматического регулирования процесса. Недостатком известных устройств является то, что в них не решена проблема выравнивания плотности тока на поверхности обрабатываемого изделия по длине ванны.

Неравномерность распределения плотности тока по длине рабочих зон, кроме ухудшения качества обработки поверхности, в значительной мере снижает производительность установок ЭХО, т.к. вынуждает применять средние плотности тока значительно ниже максимально возможных и допустимых, затрудняет автоматическое регулирование процесса обработки, резко снижает его эффективность. Следовательно, для создания высокопроизводительной установки ЭХО ДМИМТ с автоматическим регулированием технологического процесса, прежде всего, необходимо решить проблему выравнивания плотности тока по длине рабочих зон в ванне ЭХО.

В работе предложено несколько методов обеспечения равномерного распределения плотности тока на поверхности изделий по длине зон обработки. Один из методов выравнивания плотности тока основан на изменении формы электродов по определенному закону. С этой целью авторами проведен теоретический расчет формы электродов для сильных полей. Применение предложенной методики позволило разработать конструкции элек-

тродов для проволоки и ленты, обеспечивающие выравнивание плотности тока.

Однако наиболее универсальным является метод выравнивания плотности тока по длине длинномерных изделий с применением устройства стабилизации. На рис.1. представлена схема устройства. Устройство содержит в анодной зоне ряд последовательно расположенных электродов, разделенных друг от друга перегородками, каждый из которых подключен к источнику питания через отдельный стабилизатор тока блока задачи тока.

Реализация способа выравнивания плотности тока с применением данного устройства позволяет:

1. Создавать универсальные высокопроизводительные установки для любого процесса электрохимической обработки длинномерных изделий.

2. Значительно повысить качество обрабатываемых изделий различного сортамента из металлов с разным удельным сопротивлением, в любых электролитах независимо от их удельного сопротивления и его изменения в процессе работы.

Однако при использовании устройства для ЭХО более широкой ленты были выявлены следующие недостатки: устройство не выравнивает плотность тока по ширине изделия, т.е. не обеспечивает требуемого качества обработки поверхности, кроме того, происходит заострение кромок ленты.

Для устранении отмеченных недостатков в устройстве для ЭХО широкой ленты было предложено секции ванны выполнить в виде блока ячеек, образованных набором пересекающихся изолирующих перегородок, а электроды установить в этих ячейках. Это позволяет исключить перетекание тока между секциями электрода, направить все силовые линии на обрабатываемое изделие и равномерно их распределить по длине и ширине изделия, что способствует выравниванию плотности тока на всей поверхности изделия. Для устройства рассчитывали распределение потенциала по секциям электрода для поддержания и контроля требуемой плотности тока. Расчет потенциалов проводили по формуле:

$$E_э = - \frac{i_o^{(l)} z_o}{\lambda} - \frac{4L_o}{\sigma\pi^2} \cdot i_0^{(1)} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sin \frac{\pi(2k-1)(2n-1)_{\Delta}x}{2L_0}}{(2k-1)^2 th\pi/2(2k-1)\, z_0/L_0}$$

где $E_э$ – требуемое значение потенциала по секциям электрода, В; $i_0^{(1)}$ – плотность тока на поверхности ленты, А/см^2; z_0 – расстояние от ленты до электродов, см; σ, λ - удельное сопротивление материала ленты и электролита соответственно, Ом · см; a_0 – толщина ленты, мкм; n - номер ячейки по длине ленты; $_{\Delta}x$ - размер ячейки по длине ленты, см; L_0 - продольный размер зоны обработки, см; k - номер члена суммы.

Устройство позволяет поддерживать и контролировать заданную плотность тока по всей поверхности изделия в зонах обработки, задавая развертку потенциала по секциям электрода (а.с. №1150993).

Исследованиями установлено, что разработанное устройство позволяет повысить точность выравнивания плотности тока по длине изделия в зоне обработки и обеспечить выравнивание плотности тока по ширине изделия, поэтому его применение целесообразно при ЭХО широкой ленты и других плоских изделий микронных толщин.

Таким образом, разработанные методы и устройства выравнивания плотности тока в рабочих зонах ванн ЭХО позволили предложить и реализовать на практике технические решения по созданию автоматизированных комплексов ЭХО.

На основе разработанного устройства выравнивания плотности тока (Патент РФ №871552) создан высокопроизводительный автоматизированный комплекс ЭХО микроленты, позволяющий проводить любой процесс ЭХО: обезжиривание, комбинированную очистку, полирование ленты из различных марок сталей и

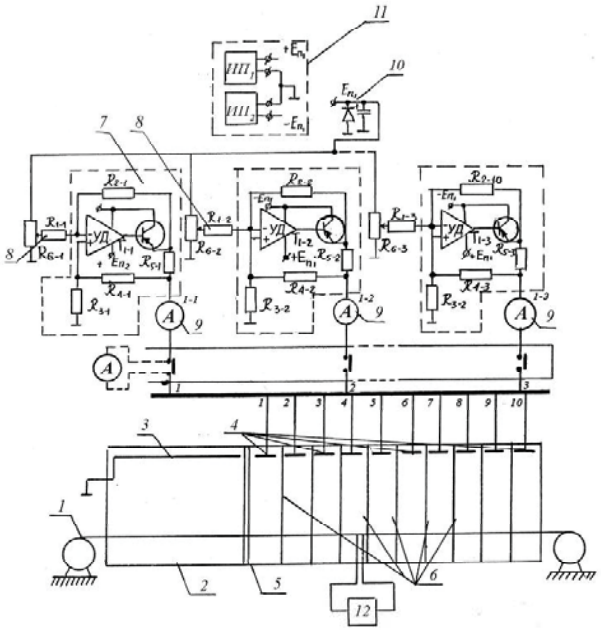


Рис.1. Универсальное устройство для электрохимической обработки длинномерных изделий, обеспечивающее равномерное распределение плотности тока подлине зоны обработки
1 – обрабатываемое изделие; 2 – электрохимическая ванна; 3, 4 – аноды и катоды анодной зоны; 5 – перегородка между анодной и катодной зоной; 6 – перегородки между катодами; 7 – стабилизаторы тока; 8 – токозадающие потенциометры; 9 – амперметры; 10 – источник опорного напряжения; 11 – источник питания; 12 – датчик

сплавов в любых электролитах. Автоматизированный комплекс ЭХО принят в промышленную эксплуатацию и работает на Петербургском заводе прецизионных сплавов для ЭХО микроленты магнитной записи.

Изучение механизма и кинетики электрохимического полирования сплавов на Fe-Ni основе

Воронина Т.А., Сироткин С.Н.

ООО НТЦ "Трубметпром", г. Челябинск, ул. Танкистов, 189-Б
тел. (351)771-25-01, тел./факс (351)771-39-36
e-mail: Ntctrubmetprom@mail.ru

При изучении влияния ПАВ на механизм и кинетику анодного процесса в работе рассматривалось анодное растворение в режиме электрохимического полирования (ЭХП) прецизионного сплава 50Н в электролите для полирования Fe-Ni сплавов – 80% H3PO4. В электролит вводили добавки ПАВ: БСП (блоксополимер окисей этилена и пропилена), янтарную кислоту и препарат "Хромин".

Были построены общие (1 и 2) и парциальные (1' и 2') анодные поляризационные кривые (АПК) для выделения ионов металла и кислорода (рис.1).

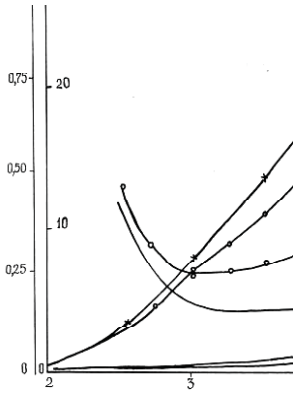


Рис.1. АПК сплава 50Н в 80% H_3PO_4 без ПАВ (1, 1') и с ПАВ (2, 2'), выход по току для металла (1», 2»)

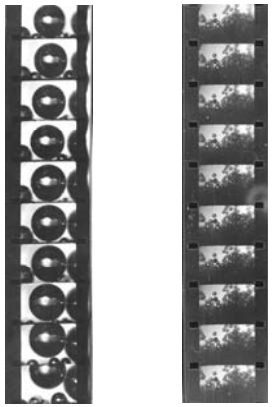


Рис.2. Кинограмма процесса образования и выделения пузырьков кислорода на образцах 36НХЮ в H_3PO_4
а) без ПАВ б) с ПАВ

Установлено, что введение в электролит БСП оказывает наибольшее влияние на кинетику процесса. Общая АПК значительно сдвинута в область положительных значений потенциалов. Увеличение поляризации связано с действием ПАВ на реакцию выделения кислорода, которая затормаживается.

Из анализа парциальных АПК для ионизации металла в электролите с ПАВ (2') и без ПАВ (1') видно, что в области потенциалов выделения O_2 введение БСП увеличивает растворение металла при том же потенциале. При этом ни в области активного растворения, ни в области пассивации величина тока не зависит от присутствия БСП в электролите. Для более глубокого изучения были проведены исследования на вращающемся дисковом электроде. Были построены общие и парциальные зависимости плотности анодного тока от скорости вращения электрода. Установлено, что при увеличении скорости вращения, т.е. при снятии диффузионных ограничений увеличивается ток, идущий на реакцию выделения O_2. При введении в электролит ПАВ ток, идущий на реакцию выделения O_2, резко падает и уменьшается угол наклона прямой. В то же время ток, идущий на ионизацию металла, практически не зависит от скорости вращения. Таким образом, ПАВ оказывает свое влияние на реакцию выделения кислорода, которая протекает в диффузионном режиме.

При снятии кинограмм процесса было обнаружено, что в электролите без ПАВ пузырьки долгое время находятся на поверхности электрода, достигают больших размеров, т.е. большая часть энергии образования новой фазы идет именно на рост газовых пузырьков. В электролите с ПАВ пузырек, возникнув, сразу же отрывается от поверхности электрода, выталкивается другими пузырьками.

Тормозящее действие добавки ПАВ на реакцию выделения O2 связано, по-видимому, с размером отделяющихся от электрода пузырьков кислорода. Из кинограмм процесса выделения кислорода на сплаве 50Н в 80% H3PO4 без ПАВ и с ПАВ видно, что объем пузырьков в электролите с БСП уменьшается на три порядка (рис.2). Адсорбированное на пузырьках ПАВ препятствует

слиянию пузырьков. Перенапряжение образования и роста новой фазы - пузырьков кислорода - в электролитах с ПАВ резко возрастает, что приводит к увеличению общей поляризации.

Таким образом, то ПАВ, которое в наибольшей степени уменьшает краевой угол смачивания и размер пузырьков, будет в большей степени подавлять процесс газовыделения и увеличивать выход металла по току, что и наблюдалось в исследованиях. Добавка БСП, которая максимально уменьшает размер пузырьков, оказывает самое большое влияние на реакцию выделения кислорода. То, что ПАВ оказывает свое влияние без внедрения в окислы, без образования химических соединений, подтверждено исследованиями адсорбции с помощью радиометрических измерений, проведенных на нержавеющих сталях. Действие добавки ПАВ на анодный процесс имеет адсорбционно-диффузионный характер: адсорбируясь на пузырьках O_2 ПАВ постоянно уносится от электрода, убыль ПАВ у границы электрод-раствор непрерывно восполняется доставкой его из глубины электролита диффузией и конвекцией. С таким характером действия ПАВ и связано их выравнивающее действие, т.е. условия диффузии на микровыступах лучше, чем у микровпадин, и концентрация ПАВ у микровыступов будет больше, вследствие чего на микровыступах увеличивается выход по току для металла, и скорость растворения микровыступов будет больше скорости растворения микровпадин.

Таким образом, варьируя ПАВ и их концентрациями можно регулировать скорость реакции на электродах. Правильный подбор ПАВ и их концентрации позволяет при ЭХП получить поверхность высокого качества, интенсифицировать процесс обработки без дополнительных затрат энергии, сократить потери энергии на побочную реакцию выделения O_2, добиться высокой работоспособности электролита.

Современные решения для барабанных линий обработки поверхности

Голоубек Вит

AQUACOMP HARD spol. s r. o., Млынска 137, 584 01 Ледеч на Сазаве, Республика Чехия, тел.: +420 569 731111, факс: +420 569 726230, e-mail: sales@aquahard.cz, http://www.aquahard.cz

Очень широкий ассортимент мелких изделий с технических или экономических доводов выгоднее обрабатывать в барабанах. Прежде всего, когда речь идет о массовом производстве разного рода изделий, например таких как: метизы, электрокомпоненты, и другие изделия от мелких до более крупных и тяжелых изделий сложной формы.

Обработка в барабанах во многом специфический способ обработки. Изделия находятся в непосредственном контакте между собой как в процессе загрузки/выгрузки в/из барабан/барабана так и в процессе обработки. В результате соприкосновения и трения изделий между собой может происходить как повреждение нанесенного слоя, так и самих изделий. Поэтому коррозионная стойкость изделий при барабанной обработке всегда меньше чем при обработке аналогичного изделия на подвеске и достижение требуемой коррозионной стойкости при барабанном методе обработки всегда тяжелее чем при обработке на подвесках. Так же, различного рода дефекты наносимого слоя, могут негативно сказываться на внешнем виде изделия.

Другой проблемой при обработке в барабанах является проблема большого выноса растворов как на самих изделиях так и на поверхности барабана. Результатом является высокий расход химикалий на дополнение растворов, высокое потребление воды на промывки и как следствие больший объем сточных вод а соответственно и расходы на их очистку. Все это имеет большое влияние как на экологические так и на экономические аспекты производства – высокая загруженность окружающей среды и высокие эксплуатационные расходы.

Принимая во внимание, что в последнее время постоянно растут как требования к коррозионной стойкости покрытий и улучшению их оптических свойств, так и к экологической и экономической составляющей производства обработки поверхности, производители оборудования для обработки поверхности все чаще, ищут способы устранения вышесказанных недостатков для барабанных линий и достижения все ужесточающихся требований заказчиков.

Продув и прополаскивание барабанов

Одной из возможностей снизить вынос растворов из ванн барабанных линий является применение систем внутреннего прополаскивания и продувки барабанов. Целью продувки барабана является устранение (потоком воздуха) как можно большего количества оставшегося на барабане и изделиях раствора и возвратить его в соответствующую ванну. Целью прополаскивания является относительно малым количеством воды, подаваемой на барабан с изделиями, смыть раствор с поверхности барабана и изделий. Чаще всего реализуется это следующим образом: после завершения операции и поднятия барабана из ванны на манипуляторе барабан автоматически продувается воздухом а в некоторых случаях и прополаскивается водой.

Продув барабана можно проводить над каждой ванной как операционной так и промывочной. В зависимости от размера и конструкции барабана, его перфорации, характера изделий и количества загружаемого в барабан, продувкой возможно достичь уменьшения выносимого раствора более чем на 50%. Над ваннами у которых вынос и испарение раствора более значительны, можно производить так же и прополаскивание барабана, что еще в большей степени снижает выносы раствора. Прополаскивание может проводиться или чистой водой или водой из последующей промывочной ванны. Прополаскивание барабана фактически яв-

ляется дополнительной промывкой, хотя и не всегда полноценной. После прополаскивания барабана следует его продув.

Продувка и прополаскивание барабана приносят экономию химикалий на дополнение растворов и снижает количество промывочных вод тем самым уменьшая объем сточных вод и шлама. Другими словами приносит значительное уменьшение нагрузки на окружающую среду и снижение эксплуатационных расходов.

Финальная обработка поверхности во вращающихся (ротационных) корзинах после цинкования в барабанах

Цинковые покрытия в большинстве случаев подвергаются дальнейшей (финальной) обработке – пассивированию или хроматированию с возможной дальнейшей обработкой в разных пропиточных составах. Данные финальные обработки значительно повышают коррозионную стойкость поверхности, могут придавать требуемый внешний вид и улучшить механические свойства поверхности.

В последнее время мы становимся свидетелями больших изменений в области финальных операций цинковых поверхностей. В результате ужесточающихся требований на охрану окружающей среды и охрану труда происходит ограничение в использовании технологий с применением шестивалентного хрома. Другим существенным аспектом являются постоянно растущие требования на коррозионную стойкость и теплостойкость, внешний вид и другие свойства покрытий.

Все вышеописанные обстоятельства потребовали развития новых технологий для финальных операций и их реализации на практике. Ранее используемые технологии хроматирования с применением шестивалентного хрома, в большей степени были заменены на технологии пассивации на базе трехвалентного хрома с последующей обработкой в различных пропитывающих составах. Определенной невыгодой покрытий полученных без применения шестивалентного хрома является то, что такие покрытия не имеют свойства самовосстановления, а так же тот факт

что средства без содержания шестивалентного хрома как правило дороже чем средства содержащие шестивалентный хром.

Применение вышеприведенных новых технологий финальных опе-раций и выполнение жестких требований при использовании их в массо-вой обработке изделий, с применением традиционного оборудования очень сложная задача. Традиционный, наиболее часто до сих пор используемый метод обработки в барабанных линиях является способ проведения финальных операций в линии в тех же барабанах с горизонтальной осью вращения при очень маленьких оборотах. Однако в современных условиях использование такой технологии невыгодно или даже не возможно прежде всего исходя из следующих соображений: неравномерная толщина или даже неоднородность слоя при использовании некоторых составов; высокая вероятность повреждения слоя у линий с сушением в центрифугах в моменте пересыпания изделий с еще „неотвержденным“ слоем из барабана в центрифугу; опасность повреждения слоя кабельными контактами у барабанов с данными типами контактов; большой вынос растворов на изделиях и барабанах а следовательно и высокое потребление химикалий; у растворов после которых, проводится промывка, большой объем сточных вод; проблема с очисткой барабанов от некоторых средств, главным образом у линий с сушением изделий в сушках ванного типа, где происходит „отверждение“ слоя на поверхности барабана; относительно высокое требование на площадь для размещения оборудования; относительно низкая возможность расширения о другие операции, в случае необходимости.

Реализация финальных операций при барабанном цинковании изделий, требует применение других, принципиально новых, надежных методов и технологий, которые позволяют добиться требуемого качества покрытия различных изделий, снижения загрузки окружающей среды и экономии эксплуатационных расходов. Решением является вычленение финальных операций из гальванической линии и их проведение в самостоятельном, специальном оборудовании объединенным с линией при помощи специальных средств манипуляции. Такое оборудование осно-

вывается на принципе центрифугирования, изделия в которых обрабатываются в ротационных перфорированных корзинах с вертикальной осью вращения, или что гораздо эффективнее с возможностью наклона вертикальной оси а так же с возможностью вращения в обоих направлениях с целью оптимизации смачивания поверхности изделия раствором или промывочной водой и окапывания раствора или воды с изделия. Изделия при этом остаются в процессе всей финальной обработки включая сушения в одной и той же корзине. Качественное оборудование должно позволять индивидуальное установление любых параметров, таких например как время проведения операции, скорость и направление вращения или углы наклона оси вращения. Оптимальное решение это после промывки следующей за операцией цинкования пересыпать изделия из барабана в корзину и все последующие финальные операции включая сушение проводить в этой корзине. Определенным возможным компромиссом, который однако приносит некоторые невыгоды и риски, является в некоторых случаях пассивирование в барабанах, после чего пересыпание в корзины и проведение только последних операций (пропитка, сушка) в корзинах.

Выгоды нового решения в сравнении с решением традиционным. Прежде всего высокая бережливость обработки и минимальное повреждение слоя в процессе обработки, однородность слоя и равномерность толщины по всей поверхности. Так же преимуществом является низкий вынос растворов, более легкая очистка корзин чем в случае с барабанами, более высокая гибкость оборудования и возможность расширения для других операций.

Свойства хромовых покрытий, осажденных из низкоконцентрированных электролитов с органическими добавками

Горшунова В.П., Малинин В.Ф., Спиридонов Б.А., Федянин В.И.

Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Россия
Телефон, факс 8(4732) 52-19-39; E-mail:chemvstu@mail.ru

Одним из наиболее экологически опасных электролитических процессов является хромирование из электролитов на основе соединений хрома (VI), поэтому проблема снижения токсичности считается актуальной. Основными компонентами таких электролитов являются хромовый ангидрид и серная кислота. В последние годы для снижения токсичности электролитов хромирования разработано большое число составов растворов, содержащих CrO_3 с пониженной концентрацией (60 – 150 г/л).

В настоящей работе представлены результаты исследований процес-са хромирования электролита с низкой концентрацией CrO_3. Исследования проводили из электролитов состава (г/л): I-CrO_3-60; K_2SiF_6-0,6; H_2SO_4-0,6, в который вводили ионы кадмия 0,6 г/л; II - CrO_3-250; H_2SO_4-2,5 (стандартный электролит). Кинетику электроосаждения хрома изучали потенциодинамическим методом на потенциостате П–5848 со скоростью равертки потенциала 80 мВ/с и автоматической записью на потенциометре КСП. Потенциалы измеряли с помощью хлорид – серебряного электрода, а в качестве вспомогательного использовали платиновый электрод. Элек-троосаждение хрома осуществляли на медный катод. Гальваностатичесие измерения проводили при плотности катодного тока i_k = 80 А/дм^2 в течение 5 мин.

Известно, что поляризационная E, i кривая, отражающая процесс хромирования имеет три характерных участка восстановление хрома ($Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$), формирование катодной пленки и

протекание процессов восстановления хрома и водорода [1]. Одним из методов изучения второго участка является снятие E, i потенциодинамической кривой при относительно высокой скорости развертки потенциала [2]. Этот метод позволил устано-вить, что характер E, i кривых, полученных из исследуемых элементов, различен.

Характерные токовые пики в интервале потенциалов от −0,2 до −0,8В для низкоконцентрированного электролита I существенно меньше, чем электролита II [3]. Это обусловлено образованием более плотной и стабильной катодной пленки, создающей большее сопротивление катодному процессу, поскольку в электролите с низкой концентрацией CrO_3 повышается pHs прикатодного слоя и облегчается образование более труднорастворимых соединений хрома (III). Кроме этого, из-за различий pH_s в стандартном и низкоконцентрированном электролитах равновесие между хроматными ионами смещено в сторону образования ионов CrO_4^{2-}, которые также способствуют образованию труднорастворимых соединений.

Для гальваностатических кривых характерным является появление осцилляций потенциала катода, что объясняется влиянием выделяющегося водорода, который разрыхляет катодную пленку и тормозит электровосстановление хрома. Амплитуда колебания потенциала в низкоконцентрированных элктролитах значительно меньше, чем в стандартных, что также можно объяснить формированием более плотной и стабильной катодной пленки.

При введении в электролит I иона Cd^{2+} амплитуда колебаний потенциала увеличивается в 1, 4 раза, что обусловлено внедрением этих ионов в катодную пленку и уменьшением ее плотности и толщины, поскольку pH гидроксидообразования $Cd(OH)_2$ на 2,5 единицы выше, чем у $Cr(OH)_3$. Присутствие ионов Cd^{2+} в катодной пленке препятствует коагуляции гидроксида хрома (III).

Из электролита I полублестящие покрытия осаждаются при iк = 20 − 25 А / дм^2 и t = 50 − 55 ^{0}C; блестящие - при $i_к$ = 30 − 80 А / дм^2 и t = 45 − 60^0 С и матовые - при $i_к$ = 30 − 40 А / дм^2 и t = 60^0 С. В присутствии ионов Cd^{2+} диапазон получения блестящих осадков расширяется в сторону более низких значений $i_к$, что способствует повышению кроющей способности элемента.

Кроме ионов Cd^{2+} было изучено влияние других добавок на катодный процесс и свойства хромовых покрытий, в частности на шероховатость. В числе этих добавок − органические $ОД_1$ (производная фуксина) и $ОД_2$ (продукт конденсации нафталина). Показано [4], что наибольший эф-фект сглаживания поверхности в присутствии добавки $ОД_1$ (0,5-2,5 г/л) наблюдается при $i_к$ = 50 и 70 А/дм^2. При совместном присутствии добавок ОД1 (1,0 и 1,5 г/л) и $ОД_2$ (0,6 мг/л) выравнивание максимально. При боль-ших концентрациях $ОД_2$ (40-50 мг/л) сглаживающий эффект незначителен. Чем больше $i_к$ при равной толщине покрытия, тем меньше выравнивающее действие добавки $ОД_2$. Сильнее всего $ОД_2$ выравнивает поверхность при $i_к$ = 50 и 60 А/дм^2 в импульсном режиме электролиза.

Список литературы

1. Шлугер М.А., Кабина А.Н. Защита металлов, 1995. Т. 31. № 1. С. 96

2. Солодкова Л.Н., Соловьева З.А. Электрохимия 1974. Т. 10. С. 149

3. Малинин В.Ф., Спиридонов Б.А., Сушкова В.П. Депонирована в ОНИИТЭХИМ. г. Черкассы 1985, № 937 — УК 86 Деп. 11 с.

4. Фаличева А.И., Бурдыкина Р.И., Горшунова В.П. Защита металлов, 1994. Т. 30. № 3. С. 322

Электролит для декоративного хромирования

Демаков А.Г., Павлов М.Р., Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, 9, тел. (499) 978-59-90,
E-mail: demakov83@rambler.ru

В настоящее время, несмотря на обширные исследования, нет электролитов трёхвалентного хромирования, которые нашли бы широкое применение во всём мире. Хотя есть подобные внедрения в промышленности за рубежом.

На кафедре ТЭП РХТУ им. Д.И. Менделеева был получен комплексный электролит для осаждения тонких декоративных хромовых покрытий на блестящей никелевой подложке.

В качестве основной соли использовались хромокалиевые квасцы, в качестве основной соли, повышающей электропроводность – сульфат аммония, в качестве лигандов – формиат-ион, а также более сильный ион органической кислоты с аминогруппой, которая в свою очередь играет роль и буферирующего агента. В виде буфера вводилась также слабая неорганическая кислота. Процесс ведётся с разделением катодного и анодного пространств. В качестве анода используется платинированная сетка. Анолит – насыщенны раствор сульфата натрия, подкисленного серной кислотой.

Результаты исследований показали, что качество покрытий по внешнему виду не уступают покрытиям, полученным из электролитов шестивалентного хромирования: они имеют такой же голубоватый оттенок. КПД процесса, т.е. ВТ металла составляет в среднем 7-10% в интервале плотностей тока 3-10 А/дм^2. Вид зависимости ВТ-i волнообразный и имеет максимум при плотности тока около 5 А/дм^2. Рабочий интервал составляет около одной

единицы pH (2,5-3,5). В этом интервале pH не происходит видимых ухудшений качества покрытия. При этом не происходит существенного изменения pH в ходе электролиза из-за высокой буферной ёмкости раствора, которая составляет ≈0,22, что на порядок больше буферной ёмкости электролитов никелирования. Указанные характеристики процесса относятся к комнатной температуре.

Незначительное изменение среднего значения ВТ происходит при влиянии внешних параметров: температуры (при повышении до 35оС падает на ≈2%) и перемешивание (повышается на ≈2%).

В указанных условиях из данного электролита покрываются полностью корпуса наручных часов.

Статистическое програмирование в изучении влияния свойств электролитов на параметры металлических покрытий, полученных методом электрокристаллизации

Звягинцева А.В.

Воронежский государственный технический университет
Телефон, факс 8 (4732) 52-19-39; E-mail:chemvstu@mail.ru

Металлические покрытия, как и другие химические вещества, являются многопризнаковыми объектами. Надежное отображение их в физико-химических моделях возможно при условии учета комплекса присущих и наиболее существенных характеристик.

Для построения математического описания тесноты связей между комплексами (векторами) свойств покрытий использовали метод канонических корреляций, позволяющий изучать зависимость между двумя множествами переменных, необходимых для установления надежных количественных связей между параметрами, характеризующими явление, процесс или объект.

Единственным субъективным шагом в случае канонического корреляционного анализа является разделение исследуемой базы свойств на две совокупности (два списка) переменных: где X означает свойства электролита и Y – свойств покрытий. От выбора переменных в каждом списке зависят результаты многомерного анализа. Использование корреляционной матрицы может привести к смещению оценок корреляционных весов в статистической модели. Исходными данными для канонического корреляционного анализа являются электронные таблицы реальных значений свойств.

Метод канонических корреляций позволяет исследовать зависимость между двумя множествами переменных. При вычислении канонических корней рассчитывают собственные значения матрицы парных корреляций. Эти значения равны доле дисперсии, объясняемой корреляцией между соответствующими каноническими переменными. На каждом шаге, программа находит

следующую пару канонических переменных, имеющих максимальную корреляцию. Если извлечь квадратный корень из полученных собственных значений, получим набор чисел, который можно проинтерпретировать как коэффициенты корреляции. Поскольку они относятся к каноническим переменным, их также называют каноническими корреляциями. В результате расчетов, получили следующие канонические переменные U и V, являющиеся линейными комбинациями соответствующих исходных переменных:

$$U = 0.99X_1-0.88X_2-1.04X_3-0.41X_4+0.93X_5 \quad (1)$$

$$V=0.03Y_1-0.07Y_2+0.48Y_3+0.07Y_4+0.11Y_5+0.14Y_6-1.64Y_7-0.82Y_8+0.91Y_9-0.19Y_{10}. \quad (2)$$

Первый коэффициент канонической корреляции равен R=0.9793. Значение критерия χ^2 для данного коэффициента корреляции составило 71,4, что статистически значимо при уровне значимости 0,025. Остальные канонические коэффициенты корреляции оказались незначимыми. Коэффициенты канонической корреляции соответствуют корреляции между взвешенными суммами по двум множествам переменных. Если возвести эти корреляции в квадрат, полученные числа будут отражать долю дисперсии, объясняемую каждой переменной. Доля объясненной дисперсии первого списка составила 100 %, тогда как для второго — только 59,7 %.

Избыточность - величина, показывающая, насколько избыточно одно множество переменных, если задано другое множество. Можно вычислить избыточность первого (левого) множества переменных при заданном втором (правом) множестве, и избыточность второго (правого) множества переменных при заданном первом (левом) множестве.

Избыточность переменной U составила 47,6 %, избыточность переменной V – 39,5 %. После определения числа значимых канонических корней возникает вопрос об интерпретации каждого (значимого) корня. Для проведения более подробного сравнительного анализа обычно рассматриваются стандартизованные переменные, то есть z-преобразованные переменные с нулевым средним и единичным стандартным отклонением.

Параметры, входящие в канонические переменные, обладают различными весами. Для этого пользуются пошаговыми процедурами исключения из уравнения наименее значимых членов (с наименьшими весовыми коэффициентами). После проведения такой процедуры, мы получили следующие канонические переменные:

$U=-0.87X_1+1.05X_2+1.03X_3-0.74X_5$, (3)

$V=-0.43Y_3+1.48Y7+0.57Y_8-0.71Y_9$. (4)

В результате такой значительной редукции уравнений, коэффициент канонической корреляции практически не изменился (R=0,9713), но значительно увеличился уровень его статистической значимости ($p<0.00002$). Доли объясненной дисперсии для обоих списков составили 100 %, а избыточности соответственно 34,0 % и 32,7 %. Из этих уравнений видно, что в переменной U (свойства электролита) наибольшими весовыми коэффициентами обладают (X_2) и (X_3), в то время как в переменной V доминирующим параметром является (Y_7).

Таким образом, в свойствах электролита наибольшей значимостью обладают $i_к$, и pH, при этом уменьшается размер зерна покрытия, что является одним из положительных свойств.

Математическое обоснование комплексной оценки параметров предельного состояния ресурсов технологического оборудования

Звягинцева А.В., Болдырева О.Н., Усков В.М.

Воронежский государственный технический университет, Россия
Телефон, факс 8 (4732) 52-19-39; E-mail:chemvstu@mail.ru

Коррозионно-механическое разрушение (КМР) относится к опас-нейшим видам повреждений технологического оборудования. Коррозионные процессы сопровождаются изменением структуры и снижением механических свойств, связанными с накоплением повреждений в конструкционных сплавах.

Комплексная оценка параметров предельных состояний и критиче-ских размеров дефектов дает эффективные возможности для расчетного обоснования проектного и остаточного ресурсов элементов технологического оборудования, работающего в условиях КМР. Наиболее достоверно это можно осуществить после набора статистических данных. Далее приступают к построению модели КМР и прогнозированию остаточного ресурса. Анализ особенностей эксплуатации теплообменника показывает, что материал трубы змеевика работает в жестких условиях коррозии под напряжением. Ступенчатое строение излома связано с зарождением микротрещин в разных плоскостях. Разрушение по механизму КР сопровождалось параллельными процессами водородного охрупчивания стали, на что указывает повышенное содержание водорода в зонах рассредоточенного повреждения. Взаимодействие токсичных и агрессивных химических соединений SO2, оказывает неблагоприятное воздействие на внутренние металлические поверхности аппарата. Это выразилось в коррозионных повреждениях, представляющих собой результат сложных физико – химических процессов в наиболее нагруженных локальных зонах. С учетом выявленных повреждений вы-

полнена оценка статической прочности и остаточ-ного ресурса адсорбера. Исходные данные для расчета: внутренний диаметр D = 6200 мм; фактическая толщина стенки S = 7,8 мм; коэффициент влияния сварных швов $\varphi = 0,75$; допускаемые напряжения $[\sigma] = 231$ МПа; рабочее давление P = 0,01 МПа; технологическая прибавка к толщине $\Delta S = 2$ мм; максимальный коэффициент концентрации напряжений от трещино-подобных дефектов $k_\sigma = 9$. Расчетная толщина стенки $S_p = PD/ (2 \varphi [\sigma] - P)$ составила 0,18 мм. Основываясь на полученных данных статических рас-четов, можно сделать вывод, что конструкция к моменту экспертизы сохранила требуемую несущую работоспособность. Однако для окончательного решения необходима оценка циклической прочности и остаточного ресурса с учетом циклических параметров нагружения и наличия роста трещин и коррозионных повреждений. Коэффициент интенсивности напряжений определялся по формуле:

$$K_I = \frac{PD}{2S}\sqrt{\frac{\pi a}{Q}}Y(l)$$

где $Q = 1 + 1,464\ (a/c)^{1,65}$. По результатам расчетов Q = 1,46 и $K_I = 3$ МПа * м $^{-0,5}$, условие обеспечения коррозионно − статической трещиностойкости ($K_I \le K_{Ic}$) выполняется. Для определения дальнейшей работоспособности конструкции проведен поверочный расчет циклической долговечности.

Исходные данные для расчета: модуль упругости материала $E = 2,1 * 10^5$ МПа; рабочее давление P = 0,01 МПа; пробное давление (1,25 P) $P_{пр} = 0,0125$ МПа; коэффициент запаса по числу циклов $n_N = 2$; коэффициент условий работы $k_u = 1,2$; коэффициент коррозионного воздействия K = 0,1 (при отсутствии специальных методов защиты от коррозии); срок эксплуатации адсорбера T = 25 лет; число циклов нагружения $N_э = 1$ цикл/сут; число дней работы в году (с учетом остановки на ремонтные работы) $\nu = 350$ сут. Остаточный ресурс оценивался по коэффициенту исчерпания по формуле:

$$N_c = N_ф / N_p,$$

где $N_ф$ − фактическая наработка адсорбера со дня ввода в эксплуатацию и до момента проведения диагностики (с учетом простоев на ремонтные работы); N_p - расчетное допускаемое число циклов нагружения. Амплитудные напряжения для i − го цикла нагружения $\sigma_a = (0,5k_\sigma \sigma_{экв} + 0,28\ \sigma_{0,2})/ \varphi$ достигали 185 МПа в связи с высокой концентрацией напряжений в локаль-ных зонах дефектов. Деформационный критерий $e = k_S\sigma_{экв}/E$, показывающий зависимость наклона кривой $\sigma - \varepsilon$ от концентрации напряжений, равен $1,9\ 10^{-4}$. Относительный критерий пластичных свойств материала $Z = 1/(1- \psi)$ с учетом экспериментального среднего значения параметра пластичности ψ составил $Z = 1,538$. Предел выносливости зависит от предела прочности σ_B, взятого с учетом экспериментальных значений, и коэффициента асимметрии цикла:

$$\sigma_\infty = \frac{\sigma_B(1-r)}{2}$$

где $r = P_p/P_{пр} = 0,8$ − коэффициент асимметрии цикла. С учетом приведенных данных $\sigma_x =$ 58 МПа. С учетом коррозионных повреждений адсорбера расчетный допускаемый ресурс $N_{р.к} = N_p(1-\beta)$ определен с учетом поправки на коррозионное воздействие $\beta = K\lg N_p = 0,42$ и составил $N_{р.к} = 9,28 * 10^3$ циклов.

Таким образом, коэффициент исчерпания ресурса $N_c = 0,94$. Это значит, что конструкция исчерпала свой ресурс на 94 % и остаточный ресурс равен 6 %. Исследования в этом направлении становятся все более актуальными и формируются в самостоятельную область механики коррозионного разрушения.

Применение дуговых испарителей в вакуумных ионно-плазменных технологиях нанесения коррозионностойких покрытий

Зеленков В.В., Плихунов В.В., Петров Л.М., Смирнова Л.М.

г. Москва ОАО Национальный институт авиационных технологий 127051, Россия, г. Москва, ул. Петровка, д. 24, тел. / факс (495) 311-06-72, e-mail: plm@niat.ru

За последние два десятилетия в вакуумных ионно-плазменных технологиях поверхностной обработки деталей из металлических конструкционных материалов широкое распространение получило электродуговое нанесение покрытий. В России авиационные заводы оснащены в основном серийными установками вакуумного электродугового нанесения покрытий ННВ-6.6.И1(и их модификациями) разработанными в начале 80-х годов прошлого столетия. В связи с этим в авиастроении нашёл широкое применение метод вакуумной ионно-плазменой обработки с применением электродуговых испарителей. Формируемые этим методом покрытия обеспечили работоспособность стандартизованных деталей: арматуры и ниппельных соединений трубопроводов гидросистем самолётов, однако у используемого серийного оборудования имеется существенный недостаток, который ограничивает его применение. Основной недостаток: не соответствие выпускаемых серийных установок требованиям современных технологических процессов по созданию многофункциональных композиционных покрытий на основе нанотехнологий.

Двадцатилетний опыт эксплуатации вакуумных установок по ионно-плазменному напылению показал, что основным недостатком электродуговых источников плазмы, применяемых в серийных установках, является то, что в процессе формирования покрытия поток металлической плазмы содержит кроме полезной составляющей (электронов и ионов), негативную составляющую из макрочастиц (капель) материала катода. Как показали исследования, генерируемый из катодного пятна электродугового разряда поток макрочастиц материала катода, в виде капельной фракции, осаждаясь на поверхность подложки, нарушает кластерный и наноструктурный механизм формирования покрытий. Это существенно ухудшает качество покрытия, нарушая его целостность и формируя микропоры, так как размер капельной фракции намного превышает размер наноструктур (диапазон размеров капель составляет от десятых долей до единиц микрона). Это особенно актуально при формировании потоков металлической плазмы из катодов, изготовленных из композиционных порошковых материалов, когда размер композиционных составляющих катода соизмерим с капельной фракцией. Проведенные исследования показали, что структура композиционных порошковых катодов приводит к значительному перегреву его торцевой поверхности при перемещении по ней катодных пятен, что вызывает увеличенный выход капельной фазы.

В серийно выпускаемых дуговых испарителях плазменный поток генерируется из катодного пятна, хаотически перемещающегося, как по рабочей торцевой плоскости, так и по боковой нерабочей поверхности катода электродугового испарителя, что приводит к неравномерности плазменного потока в рабочем объеме камеры. В процессе этого образуются зоны с повышенной и пониженной плотностью плазменного потока. Такое неравномерное распределение плазменного потока в объеме камеры приводит к формированию покрытий с нестабильным уровнем физико-химических свойств. Проведённые исследования показали, что для устранения этих недостатков необходимы специальные технологические мероприятия, позволяющие устранить данную проблему, однако наиболее целесообразным подходом к решению этой проблемы является получение первичного равномерного плазменного потока.

Предварительные исследования показали, что дальнейшее развитие вакуумных ионно-плазменных технологий, во многом определяется созданием новых электродуговых источников ме-

таллической плазмы, способных преобразовать хаотическое перемещение катодного пятна по рабочей поверхности катода, в управляемое, при котором в каждый момент времени испарение материала будет происходить в определённой зависимости, исключающей повторное испарение из одного и того же места рабочей поверхности катода – «горячего» следа катодного пятна. Такой характер движения катодных пятен позволит существенно уменьшить формирование капельной фракции и получать устойчивый равномерный плазменный поток. Таким решением может быть управляемое сканирование катодного пятна по рабочей поверхности катода. В этом случае движение пятна осуществляется по спиральной траектории от центра катода к его периферии и обратно, что исключает прохождение пятна по его «горячему» следу. Исследования показали, что за счет управляемого сканирования катодного пятна значительно снижен выход капельной фазы материала катода, исключен перегрев локальных областей поверхности катода, достигнута стабильность плазменного потока в объеме вакуумной камеры, что позволило повысить качество наносимых покрытий.

Технология утилизации медноаммиачного раствора

Зуева Т.В., Перелыгин Ю.П.

Пензенский Государственный университет
40, ул. Красная, Пенза, 440017, Россия
Телефон/phone: (841-2) 563511 Телефакс/fax: (841-2) 565122
E-mail: pyp@pnzgu.ru

При проектировании новых и реконструкции действующих предприятий необходимо ориентироваться на ресурсосберегающие технологии утилизации, регенерации отработанных растворов или очистки сточных вод. Однако, в [1] предлагается отработанные высококонцентрированные растворы, содержащие цветные металлы, обрабатывать гашеной известью и образовавшийся осадок вывозить на полигон захоронения, что не отвечает современным требованиям охраны природы.

На кафедре химии Пензенского государственного университета разработана реагентная технология утилизации отработанного медноаммиачного раствора состоящая из двух стадий.

На первой стадии осуществляется отделение ионов меди в виде малорастворимого гидроксида меди путем добавления гидроксида натрия. Как показали наши исследования наиболее полное удаление ионов меди (степень извлечения равна 0,95- 0,97) из данного раствора происходит при pH = 5,5 - 6,5.

На второй стадии в фильтрат после отделения гидроксида меди методом фильтрования вводят сульфат или хлорид магния, а затем фосфат натрия, что приводит к образованию магнийаммонийфосфата по реакции

$$Mg^{+2} + HPO_4^{-2} + NH_4OH + 5H_2O \rightarrow MgNH_4PO_4 .6H_2O\downarrow ,$$

произведение растворимости, которого равно $7{,}08 .10^{-14}$.

Наиболее полно удаление ионов аммония происходит при pH=8,5...10. При данных значениях pH остаточная концентрация

ионов аммония в растворе не превышает ПДК (0,2 мг/л) иона аммония в сточной воде.

Предлагаемая технология утилизации, по нашему мнению, является перспективной так как:

· предотвращает сброс высококонцентрированного раствора на очистные сооружения и тем самым снижает содержание меди в осадке;

· обеспечивает утилизацию цветного металла (гидроксид меди может быть направлен на переработку на металлургические заводы цветных металлов);

· обеспечивает достижение остаточной концентрации аммонийного азота до норм равных и менее установленных ПДК;

· позволяет использовать оборудование, которое имеется на очистных сооружениях или в цехе, с небольшими доработками;

· обеспечивает возможность осуществлять совместную утилизацию растворов обезжиривания, содержащих фосфат-ионы;

· получаемый на второй стадии осадок магнийаммонийфосфата можно использовать в качестве удобрения [2].

Выполнение данной технологии можно проводить на площадях и работниками цеха с учетом их материальной заинтересованности.

Литература

1. Проектирование сооружений для очистки сточных вод. Справочное пособие к СНиП. М.:Стройиздат.1990.С.192.

2. Химия. Большой энциклопедический словарь / Гл. редактор И.Л. Кнунянц. — 2-е изд.- Большая Российская энциклопедия - М.:1998.- 792 с.

Опыт проектирования, создания и внедрения систем очистки сточных вод гальванических производств на основе электрофлотационной технологии

Ильин В. И., Кисиленко П. Н.

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 технологическим решениям проектирования 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 эффективное и универсальное оборудование. Совмещение в одном аппарате процессов смешения, коагуляции, флокуляции, электролиза, электрофлотации, разделения фаз, сбора и удаления пенного продукта, позволяет повысить эффективность очистки, упростить техническое обслуживание, сократить производственные площади очистных сооружений, снизить затраты электроэнергии, себестоимость очистки воды и, в большинстве случаев, не использовать крупногабаритное оборудование в виде устройств для уплотнения раствора осадка и механического обезвоживания – фильтр-прессов или барабанных вакуум-фильтров. Вместо них используются простые и компактные устройства, осуществляющие приём и обезвоживание пенного продукта безнапорной фильтрацией. Площадь необходимая для размещения данных устройств, составляет от 5 до 10% площади стандартного оборудования той же производительности. С учётом этого созданы новые экологически эффективные технологии, технологические схемы и планировочные решения.

Внедрение результатов научных достижений связано с решением, как частных (локальная очистка сточных вод и растворов, доочистка сточных вод, водоподготовка) так и комплексных (очистка сточных вод; регенерация, утилизация и обезвреживание отработанных растворов и электролитов; сбор, обезвоживание и утилизация осадка; мероприятия по вентиляции, автоматизации, электроснабжению, технике безопасности и др.; разработка, изготовление и поставка основного (электрохимического) оборудования; монтаж и пусконаладочные работы) задач.

В период с 1997 по 2008 гг. было выполнено более 80 работ, связанных с выпуском проектно-технической и конструкторской документации и технологических регламентов. На промышленных объектах внедрено более 30 водоочистных систем, в основе которых лежат электрофлотационные процессы и способы их интенсификации и повышения эффективности. 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.

Очистные сооружения общей площадью 200 м^2 занимают подвальное помещение и 1-й этаж. Мощность очистных сооружений – 20 м^3/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.

Технологический процесс состоит из нейтрализации сточной воды до pH 9,5–10,0, электрофлотационного извлечения дисперсной фазы металлов при объёмной плотности тока 90 А/м^3 с применением органического флокулянта (рабочий диапазон концентрации от 0,5 до 1 г/м^3) для интенсификации процесса, сбора и обезвоживания гальваношламов.

Экономический эффект от внедрения достигается за счёт исключения платы предприятием за сверхнормативные сбросы загрязнённых сточных вод. Социальный эффект 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 жидких отходов от солей металлов, органических примесей до установленных нормативов при сбросе в городской водосток, что подтверждается актом внедрения.

Для решения комплексной проблемы очистки жидких отходов гальванического производства от взвешенных, эмульгированных и растворённых примесей, разработано 5 модульных установок очистки воды МУОВ. В данном оборудовании помимо электрофлотации реализованы различные передовые технологии, например ультрафильтрация, сорбция, мембранный электролиз. Конструктивная проработка МУОВ обеспечивает возможность их подбора под широкий спектр загрязнённых сточных вод реальных производств. МУОВ позволяют решать проблемы улавливания и возврата в производство ценных химических продуктов (металлы, щелочи, кислоты), а также очистки до санитарных норм воды, предназначенной к сбросу в водные объекты. Оснащение МУОВ приборами автоматического контроля и управления обеспечивают стабильность, высокую эффективность и надёжность их эксплуатации при невысоких энергозатратах. МУОВ изготавливаются в соответствии с ТУ 485-9-050-02066492-2003 и сертифицированы (гигиенический сертификат 77.01.03.Т.00642.01.4, сертификат соответствия № РОСС RU.AE63.B03850).

Интенсификация процесса электроосаждения никеля из электролита с добавкой молочной кислоты с использованием импульсного

Киреев С.Ю., Киреева С.Н., Липовский В.В.

Пензенский Государственный университет
40, ул. Красная, Пенза, 440017, Россия; Телефон/phone: (841-2) 563511; Телефакс/fax: (841-2) 565122; E-mail: pyp@pnzgu.ru

Никелевые покрытия достаточно широко применяют в различных отраслях промышленности, как в качестве подслоя, так и самостоятельно [1].

На основании проведенных ранее [2] исследований для осаждения качественных покрытий никелем на постоянном токе рекомендован как разбавленный электролит: сульфат никеля 19-22 г/л (на металл), молочная кислота (80%-ная) 20 мл/л, pH 4,0; так и концентрированный раствор: сульфат никеля 42-52 г/л (на металл), молочная кислота (80%-ная) 30 мл/л, pH 3-3,5. Из разбавленного раствора при катодной плотности тока до 2 А/дм2 и температуре 20 - 30°С осаждаются покрытия с катодным выходом по току 80-85%, а из концентрированного при катодной плотности тока до 3 А/дм и температуре 20 - 30°С - 60-80%.

С целью интенсификации процесса и улучшения качества покрытий никелем было исследовано электроосаждение никеля из малотоксичного электролита с использованием прямоугольного импульсного тока, позволило разработать состав электролита и подобрать оптимальные режимы для получения качественных покрытий никелем. Так из электролита содержащего: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 52 г/л (на металл); молочная кислота – 40 мл/л; pH = 5,0, при $i_К$ = 2,0 – 5,0 А/дм^2; $\tau_и = t_п$=5 мс получаются однородные покрытия никелем с катодным выходом по току 60 – 99%.

Таким образом, что использование импульсного тока для данного процесса имеет ряд преимуществ перед осаждением в стационарном режиме, а именно:

1. позволяет повысить рабочую плотность тока в 1,5 – 2 раза не снижая катодный выход по току никеля и не ухудшая качество покрытий;
2. позволяет повысить pH электролита с 3,0 – 3,5 (в случае использования постоянного тока) до 5,0.

Литература

1. ГОСТ 9.305-84 Покрытия металлические и неметаллические неорганические. - М.: Госстандарт.1988.-183 с.
2. Перелыгин Ю.П., Киреев С.Ю., Липовский В.В., Ягниченко Н.В. //Гальванотехника и обработка поверхности. — №2, 2008 г.

Электроосаждение композиционных покрытий $Ni–SiO_2$ И $Cu–SiO_2$ из коллоидных растворов

Кобец А.В.[1], Рева О.В.[2], Михалюк С.А.[2], Воробьева Т.Н.[1]

1 — НИИ ФХП БГУ, 220030, Беларусь, г. Минск, Ленинградская, 14., e-mail: vorobtn@rambler.ru
2 — Командно-инжинерный институт МЧС РБ, Беларусь, г. Минск, Машиностроителей, 25. e-mail: volha107@rambler.ru

Композиционные покрытия на основе металлов, включающих ульт-радисперсную фазу диэлектрика (например бора, фосфора, алмаза, оксидов алюминия, вольфрама, молибдена), представляют большой практический интерес, поскольку характеризуются повышенной коррозионной устойчивостью, твердостью, износостойкостью. Известным способом получения таких покрытий является электрохимическое осаждение из электролитов-суспензий, содержащих частицы диэлектрика. Данный метод позволяет варьировать микроструктуру покрытий, природу и гранулометрические характеристики дисперсной фазы диэлектрика. Главный его недостаток – плохое зарастание частиц диэлектрика металлом, что ухудшает свойства покрытий.

Использование для электроосаждения композитов коллоидных рас-творов обеспечивает значительно более равномерное включение частиц в покрытия, стабильность эксплуатационных характеристик растворов, является менее материалоемким, по сравнению с использованием электролитов-суспензий. Вместе с тем имеется мало сведений об электроосаждении композиционных покрытий из коллоидных растворов, что связано с необходимостью разработки методов синтеза коллоидных частиц, устойчивых в среде электролитов и не пассивирующих растущую поверхность.

Цель данного исследования состояла в разработке способов электро-химического осаждения композиционных покрытий $Ni–SiO_2$ и $Cu–SiO_2$ в определении скорости их роста, коррозионной устойчивости и механических свойств.

Отметим, что диоксид кремния является одним из наиболее дешевых материалов, о получении которых в нанодисперсном состоянии имеется множество сведений. SiO_2 применяется в качестве добавки, модифицирующей свойства многочисленных композитов (в металлургии, производстве шин, строительных материалов, красок и пр.). Вместе с тем сведения об использовании SiO_2 в композиционных покрытиях на основе металлов практически отсутствуют.

В данной работе коллоидные частицы $SiO_2 \cdot nH_2O$ вводили в ряд элек-тролитов меднения и никелирования, причем положительные результаты были получены при использовании: 1) раствора никелирования на основе сульфата никеля и борной кислоты (pH 5,5), 2)электролита блестящего ни-келирования Уотса (pH 4,5), 3) сернокислого электролита блестящего меднения (pH 1), 4) скоростного кремнефтористого электролита меднения (pH 1), 5) аммиачного раствора меднения (pH 11,5). Все растворы работали при постоянном токе, комнатной температуре, перемешивании с использо-ванием растворимых анодов из никеля и меди.

Частицы $SiO_2 \cdot nH_2O$ вводили в указанные электролиты в составе кол-лоидных растворов, приготовленных по методике, разработанной авторами ранее. Коллоидные растворы содержали рентгеноаморфные сферические частицы, размеры которых не превышали 75 нм. Оптимальное содержание коллоидных частиц в пересчете на диоксид кремния составляло 0,2–1,0 г/л.

Факт включения SiO2 в покрытия в количестве до 2 масс % подтвержден результатами микрорентгеноспектрального анализа и данными РФЭС.

Гравиметрическое определение зависимости толщины покрытий от длительности осаждения показало, что для всех исследованных электролитов имеется область плотности тока в которой введение коллоидной фазы в электролит вызывает увеличение скорости осаждения металла: на 20 % – растворы № 1 и 2, 50 % – № 3, 10 % – № 4 и в 2–4 раза – № 5.

Результаты вольтамперометрического исследования свидетельствуют, что в присутствии коллоидных частиц форма динамических поляризационных кривых не меняется, но в довольно широкой области потенциалов увеличен их наклон и, соответственно, плотность катодного тока. Области пассивации и диффузионных затруднений отсутствуют. Данные об увеличении катодного тока и скорости роста покрытий свидетельствуют о проявлении коллоидными частицами электрокаталитической активности.

Наличие коллоидных частиц в покрытиях заметно влияет на их микроструктуру. Композиционные покрытия Ni–SiO_2 и Cu–SiO_2, характеризуются плотной упаковкой зерен, являются практическими после достижения толщины нескольких микрометров, их поверхность сглажена.

Все полученные в данной работе композиционные медные и никеле-вые покрытия характеризуются повышенной коррозионной устойчивостью. Так скорость потери массы образцов толщиной 10 мкм в среде 0,1 М H_2SO_4 уменьшается на 20–40 %. Износостойкость полученных композитов на 5–10 % превосходит износостойкость металлических аналогов. Микротвердость покрытий Ni–SiO_2 (электролит № 2) возрастает от 1600 (для Ni) до 3700 МПа (для Ni–SiO_2).

Результаты исследований позволяют предложить простой и надеж-ный метод электроосаждения композиционных покрытий Ni–SiO_2 и Cu–SiO_2 из устойчивых электролитов, содержащих коллоидные частицы поликремниевых кислот, с плотной микроструктурой, повышенной коррозионной устойчивостью, микротвердостью и износостойкостью.

Современныетехнологии и оборудование для обезвреживания жидких техногенных отходов гальванического производства

Колесников В.А., Вараксин С.О., Павлов Д.В., Кисиленко П.Н.

Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева
125047, Москва, Миусская пл.9, Тел./факс (499) 978-4959
e-mail: ecochem@muctr.ru

Основными источниками загрязнения поверхностных водоемов являются недостаточно очищенные сточные воды промышленных предприятий. Загрязняющие вещества приводят к качественным изменениям физических свойств воды (неприятным запахам, привкусам и т.д.) и ее химического состава.

Количественный и качественный состав сточных вод промышленных предприятий разнообразен и зависит от отрасли промышленности и технологических процессов, используемых в производственном цикле. В основном производственные сточные воды содержат вещества органического происхождения, взвешенные вещества, нефтепродуктовы, СПАВ, ионы тяжелых металлов, что особенно характерно для стоков гальванического производства.

Проблема очистки промышленных сточных вод приобретает все более серьезное значение, поскольку большинство очистных сооружений предприятий устарело и не в состоянии обеспечить качественную очистку стоков в соответствии с существующими нормативами ПДК, а также возврат очищенной воды на повторное использование.

Для решения указанных задач специалистами Технопарка РХТУ им Д.И. Менделеева создан ряд электрохимических модулей, которые позволяют осуществлять очистку сточных вод промышленных предприятий от ионов тяжёлых металлов, нефте-

продуктов, органических загрязнений, поверхностно-активных веществ, взвешенных веществ и других загрязнений. Работа модулей основана на современных методах: электролизе, электрофлотации, мембранной флотации.

Ниже приводится техническое описание электрофлотационного модуля, предназначенного для очистки сточных вод гальванического производства с последующим сбросом очищенной воды в систему канализации или возвратом на повторное использование. Оборудование рекомендуется использовать при проектировании новых очистных сооружений или реконструкции и модернизации действующих систем водоочистки в целях повышения их экономической эффективности и экологической безопасности.

Электрофлотационный модуль состоит из электрофлотатора с нерастворимыми электродами, системы сбора флотошлама, источника постоянного тока, вспомогательных ёмкостей для реагента, сточной и очищенной воды, насосов.

Работа модуля основана на электрохимических процессах выделения водорода и кислорода за счёт электролиза воды и флотационного эффекта.

Модуль работает как в непрерывном, так и в периодическом режимах, и обеспечивает извлечение катионов тяжёлых металлов Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Pb^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+} и др. в виде гидрооксидов и фосфатов в любом соотношении катионов в присутствии различных анионов.

Модуль применим к очистке как локальных сточных вод, так и сточных вод смешанного состава.

Рассмотренные выше технологии нашли применение в модульных, блочно-модульных и сборных установках. Разработаны различные модификации модульных установок в зависимости от состава сточных вод и климатических условии производительностью от 1 до 10 $м^3/ч$ и предназначены для очистки производственных сточных вод до требований на сброс в водоемы хозяйственно-питьевой, культурно-бытовой и рыбохозяйственной категорий водопользования.

Электрофлотационный модуль МУОВ-М4-10

Параметры	Значение
Исходная сточная вода:	
Концентрация ионов тяжелых металлов	1--100 мг/л
Взвешенные вещества	до 300 мг/л
PH	3 - 12
Очищенная вода:	
Концентрация ионов тяжелых металлов	0,1 - 0,5 мг/л
Взвешенные вещества	0,5 - 1 мг/л
PH	6,5 - 8,5
Производительность модуля	1-10 $м^3/ч$
Расход электроэнергии	0,5 - 1 кВт · ч/$м^3$
Размеры электрофлотатора	2500x1300x1200 мм
Срок службы электродных блоков	до 10 лет

На базе Технопарка РХТУ им Д.И. Менделеева организован мелкосерийный выпуск электрофлотационного и электрофлотомембранного оборудования.

Применение анодов из свинца и его сплавов в стандартном электролите хромирования

Крамков И.С., Токов М.Ю., Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Харламов В.И.

ООО НПП "СЭМ.М"; 125047, г. Москва, Миусская пл., 9
т/ф. (499) 978-61-95 E-mail: semm@online.ru

Электролитическое хромирование занимает особое место в гальванических производствах благодаря уникальным свойствам хромовых покрытий, таких как высокая твёрдость, износо- и коррозионная стойкость, а также красивый внешний вид.

В работе представлены результаты исследования поведения анодов из свинца и его сплавов в стандартном электролите хромирования (CrO_3 - 250 г/л, H_2SO_4 - 2,5 г/л) в различных режимах, соответствующих эксплуа-тации ванн хромирования в промышленности.

В процессе электролиза на свинцовых анодах образуется достаточно устойчивая фазовая плёнка, состоящая в основном из нерастворимого ди-оксида свинца. В дальнейшем на поверхности этой плёнки протекают две основные анодные реакции – выделение кислорода и окисление ионов Cr(III) до Cr(VI). В процессе длительной эксплуатации свинцовых анодов образующаяся фазовая плёнка не имеет прочного сцепления с поверхно-стью анода. В результате при электролизе происходит её постоянное отде-ление от поверхности, а взвешивание анодов показывает убыль их массы. Установлено, что при рекомендуемой анодной плотности тока (i_a=20-25 А/дм^2) свинцовый анод разрушается с высокой скоростью, которая при непрерывном электролизе практически не изменяется во времени.

При исследовании в аналогичных условиях сплава Pb-Sn(5%) было установлено, что на его поверхности также образуется плёнка PbO_2. Однако она имеет мелкокристаллическую структуру и значительно более высокую прочность сцепления с основой. Количество шлама, образующегося в процессе электролиза, также

мало. В результате в первые 4-6 часов электролиза происходит рост массы плёнки, а вес анодов увеличивается. В дальнейшем масса анода из сплава Pb-Sn(5%) остаётся практически неизменной. Следует отметить, что при повышении содержания олова в сплаве до 10-20% скорость разрушения анода резко возрастает и её величина становится сопоставима с аналогичным показателем для чистого свинца.

В промышленных условиях эксплуатации электролитов хромирования всегда имеет место чередование нахождения анодов в гальванической ванне под током и в бестоковом режиме. Особенно характерно такое чередование при декоративном хромировании, при котором время электролиза много меньше времени нахождения анодов в ванне без тока.

В ходе исследования моделировался один из возможных режимов работы анодов в ванне декоративного хромирования, т.е. $\tau_{эл\text{-}за}$ = 1 мин, $\tau_{паузы}$ = 10 мин. При этом определялось не только изменение массы образцов, но и величина напряжения на электрохимической ячейке. Поскольку исследования проводились в одинаковых режимах электролиза и в ячейке заданных размеров, то фиксируемое изменение напряжения на ячейке соответствует изменению электропроводности фазовой плёнки, т.е. $\Delta U \approx \Delta E_{ф.п.}$.

Характер поведения анодных материалов Pb и Pb-Sn(5%) в данных условиях процесса принципиально отличается от их поведения в режиме длительного непрерывного электролиза. Установлено, что при таких условиях эксплуатации (многократное повторение цикла "электролиз-пауза") наблюдается увеличение веса анодов. Это может быть объяснено образованием на поверхности металла в бестоковом режиме нерастворимых токонепроводящих хроматов. Вместе с тем, непосредственно в процессе электролиза масса анода уменьшается, что связано с разрушением ранее образовавшейся хроматной плёнки под воздействием выделяющегося на аноде кислорода. Нарастание общего веса анода связано с неполной очисткой поверхности анода от хроматов, при этом образовавшаяся плёнка PbO_2 в основном сохраняется.

Таким образом, основным источником шлама в режиме декоративного хромирования, в отличие от режима длительного непрерывного электролиза, являются хроматы, удаляемые с поверхности анода пузырьками выделяющегося кислорода.

Эти данные согласуются с характером изменения напряжения на ячейке - образующиеся во время паузы токонепроводящие хроматы частично включаются в состав фазовой плёнки, тем самым снижая её электропроводность.

Изменение массы и напряжения для чистого свинца значительно выше, чем для сплава Pb-Sn(5%). Увеличение U во время электролиза на свинцовых анодах в 1,5-2 раза выше, чем на легированных, причем рост U на свинцовом аноде составляет порядка 0,15В за 10 циклов "электролиз-пауза", что в 3-4 раза больше аналогичного параметра для легированного анода. Проведенные измерения, а также визуальные наблюдения, позволяют сделать вывод о том, что в отличие от свинцового анода, хроматы, образующиеся на поверхности сплава Pb-Sn(5%), имеют плохое сцепление с основой и практически полностью удаляются с поверхности пузырьками кислорода.

Таким образом, полученные данные показывают преимущество применения анодов из сплава Pb-Sn(5%) при нанесении толстослойных покрытий, так и в технологии декоративного хромирования.

Новый комбинированный процесс очистки электролита хромирования от ионов железа и других металлов

Кругликов С.С.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, 9, тел. (499) 978-56-51,
E-mail: skruglikov@mail.ru

Основная причина выхода из строя электролита хромирования – накопление ионов железа свыше 10-15 г/л в результате стравливания железа с поверхности стальных деталей. Длительная проработка электролита не снижает содержания ионов железа. Реагентный метод – осаждение железа в виде нерастворимых соединений превращает электролит хромирования в раствор хромата натрия. Сорбция ионов железа на катионообменной смоле – эффективный способ их извлечения из растворов, однако, его можно применять лишь после многократного разбавления электролита хромирования.

Предложен ряд электрохимических методов:

(А) Электролиз неразбавленного электролита хромирования в двухкамерном электролизере с катионообменной мембраной или пористой диафрагмой, в ходе которого ионы железа переходят из анолита – электролита хромирования – в католит – вспомогательный раствор.

(Б) Электролиз предварительно разбавленного в 2-3 раза электролита в трехкамерном электролизере с катионо- и анионообменной мембранами. Из средней камеры – очищаемого электролита чистая хромовая кислота переходит в анодную камеру, а ионы железа – в катодную.

(В) Электролиз в двухкамерном электролизере с анионообменной мембраной. При этом очищаемый раствор находится не в анодной, а в катодной камере, и процесс очистки, по существу, сводится к переносу смеси чистой хромовой и 1% серной кислот

в анодную камеру. К сожалению значительная часть исходной хромовой кислоты теряется в результате ее восстановления на катоде. Ввиду этого данный метод успешно используется на многих промышленных предприятиях исключительно для возвращения очищенной от железа хромовой кислоты из ванн улавливания после операции хромирования. В этом варианте решаются сразу три задачи: 1. Возращение в ванну хромирования хромовой кислоты; 2. Ее очистка от железа; 3. Предварительное концентрирование в камере погружного анодного модуля, поскольку благодаря непрерывному переносу из промывной воды в ванне улавливания ее концентрация в последней поддерживается на низком уровне (вплоть до 1-2 г/л).

Необходимо отметить, что применение этого метода одновременно решает задачу многократного (до 100-кратного) снижения выноса ионов шестивалентного хрома в сточные воды.

Анализ всех вышеописанных методов с учетом их производительности, а также затрат на оборудование и его эксплуатацию позволяет сделать вывод, что ни один из них в отдельности не удовлетворяет предъявляемым требованиям: близкий к 100% возврат очищенной хромовой кислоты в технологический процесс; приемлемые энергозатраты и стоимость оборудования. С другой стороны, определенные комбинации рассмотренных методов позволяют сочетать хорошие экономические и экологические показатели.

Для стандартного электролита хромирования (250 г/л CrO_3 + 2,5 г/л H_2SO_4) – двухступенчатый процесс: электролиз разбавленного в 2,5-3 раза электролита в терхкамерном электролизере + удаление ионов железа с помощью ионного обмена из раствора в средней камере по окончании электролиза с остаточной концентрацией CrO_3 ниже 30-40 г/л. Объединенный раствор (анолит + очищенный раствор из средней камеры) используют для корректировки действующей ванны хромирования или для приготовления нового электролита путем добавления к очищенному раствору хромового ангидрида.

Для разбавленных растворов, образующихся в ваннах улавливания – два погружных электрохимических модуля (катодный – с катионитовой, анодный – с анионитовой мембранами). Такое сочетание позволяет предотвратить потери хромовой кислоты за счет восстановления на катоде и вернуть практически 100% в ванну хромирования.

Создание экономичных в эксплуатации гальванических линий

Крылов Е.А.

ООО «РТС Инжиниринг»
107076 Москва ул. Атарбекова 4
тел. 964 47 48 964 47 46 факс 964 47 39
e-mail: main@rts-engineering.ru; www.rts-engineering.ru

При создании экономичных в эксплуатации, а значит и более рентабельных гальванических линий, особое внимание нами уделяется:

- Снижению водопотребления;
- Сокращению выноса ценных растворов из рабочих ванн;
- Возврату вынесенных растворов в рабочие ванны;
- Экономии электрической и тепловой энергии;
- Уменьшению занимаемой площади;
- Сокращению времени обслуживания линии.

Стремление снижения водопотребления, сокращения и возврата выноса ценных растворов вызвано в первую очередь экологическими требованиями. В большинстве регионов России действуют очень жесткие требования к ПДК в сточных водах, поэтому многие предприятия стремятся установить очистные установки с возвратом воды в технологический процесс. Такие установки очень дорогие и порой превышают стоимость гальванического оборудования в несколько раз.

Поэтому, задача снижения стоков очень актуальна, чем меньше стоков сбрасывается на очистные сооружения, тем они дешевле. Снижение водопотребления производится нами путем использования:

1. Многокаскадных и струйных промывок.
2. Дозированной подачи воды в промывные ванны.
3. Подпитки технологических ванн водой из ванн улавливания.
4. Интенсификации промывок.

Если многокаскадные промывки широко применяются для снижения водопотребления, то струйные промывки, хотя являются более экономичными, используются только для промывки простых деталей. В некоторых случаях мы используем комбинированные промывки, состоящие из проточной ванны и струйной промывки.

Дозированная подача воды в ванны промывки осуществляется только при нахождении в них подвески и может быть организована в зависимости от площади обрабатываемой поверхности, что позволяет значительно сократить количество промывных вод.

Интенсификация промывок, проще говоря, перемешивание воды также влечет к сокращению водопотребления т.к. сокращает время промывки деталей. Для перемешивания воды в ваннах промывки используют всем известный метод воздушного перемешивания с помощью барботёров. Надо отметить, что не все фирмы поставляющие оборудование выполняют их грамотно. Необходима конструкция барботеров обеспечивающая равномерное перемешивание. Это особенно важно в процессорных ваннах с использованием блескообразующих добавок. Для более эффективного перемешивания растворов, как в промывочных ваннах, так и в процессорных нами применяется безвоздушный метод.

Сокращение выноса достигается правильным расположением деталей на подвеске, увеличением времени выдержки подвески над ванной для полного стекания раствора и использованием каплеулавливающего поддона.

Возврат вынесенного электролита из горячих рабочих ванн осуществляется путем сбора отработанной промывной воды в специальную накопительную емкость, из которой вода автоматически подается в рабочую ванну. При установке достаточного количества каскадов промывки можно создать замкнутую систему, когда потери от испарения и выноса рабочей ванны будут компенсированы промывочной водой. Когда используются рабочие ванны без нагрева возврат вынесенного электролита можно организовать установкой испарителя, из которого концентрат будет направляться в рабочую ванну, а вода в промывочные ванны.

При проектировании гальванических линий большое внимание нами уделяется экономии электро и тепловой энергии, сокращению площадей за счет создания комбинированных линий для нескольких технологических процессов, сокращению времени обслуживания линии.

Влияние потенциала напроцесс катодного внедрения лития в PbLa-матричный электрод

Лысенко О.Г., Попова С.С.

Энгельсский технологический институт (филиал)
ГОУ ВПО «Саратовский государственный
технический университет»
413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, 17
E-mail: tep@techn.sstu.ru, Тел/Факс (8453) 95-35-53

Размеры атомов легирующих компонентов, их электронное строение и тип возникающих дефектов структуры оказывают сильное влияние на кинетику внедрения лития в структуру металла. Целью настоящей работы было исследовать, как влияет потенциал модифицирования свинца редко-земельным элементом (лантаном) на последующее катодное внедрение ли-тия в PbLa-матрицу из 1М раствора $LiClO_4$ ПК+ДМЭ (1:1) при $E_К$ = -2,7 В (относительно неводного хлорсеребряного электрода сравнения) в течение 1 ч. при разных потенциалах предварительной катодной обработки исход-ного матричного Pb электрода в 0,5М растворе салицилата лантана в ДМФ при $E_К$ = от -2,0 до -3,0 В (относительно неводного хлорсеребряного элек-трода сравнения, с шагом 200 мВ) в течение 15 мин.

Снятие потенциостатических i,t − кривых при различных постоянных катодных потенциалах внедрения лантана позволило проанализировать закономерности процесса диффузии внедряющихся атомов лития в PbLa-матричный электрод, оценить влияние анионов раствора на кинетику про-цесса внедрения лития (рис. 1).

Влияние величины потенциала катодного внедрения лантана на кинетику последующего внедрения лития наглядно видно из хода зависимостей i - $\sqrt{t}$ (рис. 2), i − $1/\sqrt{t}$ (рис. 3). Анализ этих зависимостей позволил рассчитать константу внедрения K_{BLi} и произведение $c^o_{Li}\sqrt{D_{Li}}$ для внедрения в PbLa-матричный электрод атомов лития. Значения K_{BLi} и $c^o_{Li}\sqrt{D_{Li}}$ представлены в таблице.

Эти данные показывают, что величины i(0), K_{BLi} и $c^o_{Li}\sqrt{D_{Li}}$ зависят от потенциала предварительного катодного внедрения лантана и заполнение поверхностных слоев лантаном затрудняет последующее внедрение лития только до потенциала -2,4...-2,6 В. При более отрицательных потенциалах поляризации на стадии внедрения лантана скорость внедрения лития возрастает.

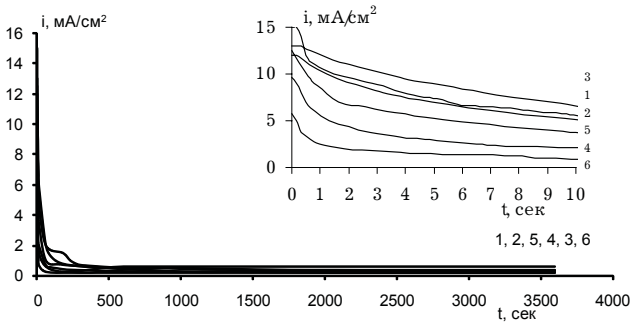


Рис. 1. Потенциостатические i, t - кривые катодного внедрения Li в PbLa электрод при E_{KLi} = -2,7 В из 1 моль/л $LiClO_4$ в смеси ПК+ДМЭ (1:1). Потенциал предварительного внедрения лантана в свинец, -E, В: 1 – 2,0; 2 – 2,2; 3 – 2,4; 4 – 2,6; 5 – 2,8; 6 – 3,0

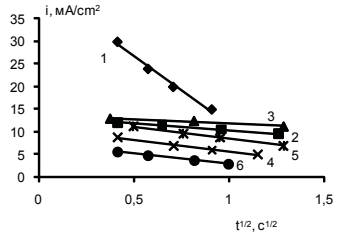


Рис. 2. Зависимость i-$\sqrt{t}$ для PbLa – электродов в 1М $LiClO_4$ в ПК+ДМЭ (1:1) при E_{KLi} = -2,7 В и разных потенциалах предварительной катодной обработки Pb в 0,5М растворе салицилата лантана в ДМФ (согласно рис. 1).

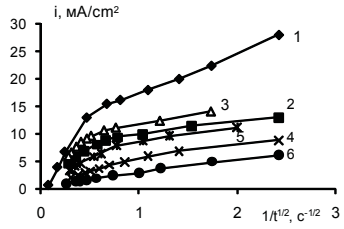


Рис. 3. Зависимость i-$1/\sqrt{t}$ для процес-са внедрения Li при E_{KLi} = -2,7 В в PbLa-электроды из раствора $LiClO_4$ в смеси ПК+ДМЭ (1:1) при разных по-тенциалах предварительной катодной обработки Pb (согласно рис. 1).

Таблица

Влияние потенциала предобработки Pb в 0,5 моль/л растворе салицилата лантана в ДМФ на диффузионно – кинетические характеристики катодного внедрения лития из 1моль/л $LiClO_4$ в смеси ПК+ДМЭ (1:1) в PbLa при различных потенциалах. t_{KLa}=15 минут

$-E_{KLa}$, В	2,0	2,2	2,4	2,6	2,8	3,0
i(0),мА/см²	27,1	13,2	14,35	10,4	14	7,8
$K_в \cdot 10^{-3}$,А· $с^{1/2}$	6,695	2,238	3,047	2,564	2,626	2,242
$c_o\sqrt{D}\cdot 10^{-5}$, моль·$см^{-2}$·$с^{1/2}$	12,29	4,1	5,5	4,7	4,8	4,1

Организация современных гальвано-химических производств и очистных сооружений

Мазур В. А.

Предприятие «РАДАН» (ООО); 190103, г. Санкт-Петербург ул. 8-я Красноармейская, 20; тел. (812) 251-4917, 596-4344 тел./факс (812)-251-1348; E-mail: radan2000@mail.ru & radan@fromru.com

Основным источником загрязнений окружающей среды тяжёлыми металлами являются гальванические цеха. Оборудование большинства производств устарело, обезвреживание стоков либо отсутствует, либо осуществляется по технологическим схемам, которые не могут обеспечить требуемую степень очистки.

За последние десятилетия произошло существенное сокращение производственных мощностей. Однако дефицит финансовых средств не позволяет обновлять оборудование существующих гальванических производств и систем очистки их стоков. Потеря квалифицированных кадров привела к снижению культуры производства на многих предприятиях. По этим причинам при сокращении объёмов производства нет пропорционального сокращения загрязнения окружающей среды. Кардинальное решение вопросов экологии возможно при реконструкции гальванического производства. Сокращение водопотребления гальванического производства - это не только снижение платы за воду, но и уменьшение капитальных затрат на очистные сооружения, себестоимости очистки стоков и соответственно себестоимости выпускаемой продукции.

Необходимо понимать всю серьезность и ответственность принятия решений при проектировании гальванического 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 гальванические линии. Здесь должны учитываться все возможности сни-жения загрязнения воды, атмосферного воздуха, количества образующихся отходов.

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

Хорошая механическая подготовка деталей к гальваническим покры-тиям существенно снижает нагрузку на очистные сооружения за счет сокращения операций травления и промывки изделий. Большой выбор абразивных материалов обеспечивает быструю и качественную очистку изделий из различных материалов от ржавчины и окалины. Точно также организация участка обезжиривания изделий в органических растворителях позволяет резко снизить нагрузку на гальванохимические линии и очистные сооружения. Большинство современных отечественных и импортных установок, предназначенных для обезжиривания в органических растворителях, отвечает требованиям экологической безопасности. Правильная изоляция подвесок, сеток исключает необоснованный расход дорогостоящих химикатов, анодов и соответственно снижает нагрузку на ванны травления и очистные сооружения.

Что касается самих гальванических линий, то кроме сокращения расхода воды на промывные операции и разделения схем канализования стоков, необходимо предусматривать опции, повышающие продолжительность работы технологических растворов и электролитов, а также улучшающие качество покрытий. К таким опциям относятся кристаллизаторы, непрерывно удаляющие карбонаты из цианистых электролитов, фильтровальные установки для непрерывного удаления взвешенных веществ из электролитов, сепараторы для непрерывного удаления масложиропродуктов из ванн химического обезжиривания, электродиализные установки для удаления примесей из электролитов хромирования и т.п.

Широкий выбор отечественных и импортных источников питания, более экономичных по сравнению с тиристорными, не создает проблем при комплектации линий выпрямительными агрегатами. Герметичная конструкция обеспечивает защищенность агрегатов и позволяет устанавливать выпрямители непосредственно у ванн. Воздушное охлаждение агрегатов исключает необходимость проектирования системы оборотного водоснабжения для охлаждения. Использование адсорберов отечественного или зарубежного производства позволяет значительно (до 70%) уменьшить количество выбрасываемых в атмосферу загрязнений.

Таким образом, если при проектировании гальванического производства минимизированы показатели по всем источникам загрязнения и предусмотрено оборудование, отвечающее требованиям экологической безопасности, проблем с организацией очистных сооружений не возникает.

Технологическая схема очистки стоков определяется нормативными требованиями к качеству очищенной воды. Во многих регионах установлены необоснованно жесткие нормативные требования, что делает бессмысленным достижение требуемого качества воды для сброса очищенной воды в горколлектор. 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, поэтому их организация целесообразна только после предварительного сокращения расхода воды.

Например, при большой программе нанесения хромовых покрытий, целесообразно полностью исключить сброс хромсодержащих сточных вод на очистные сооружений, направив воду из ванны промывки на выпарную установку. Данное решение позволит упарить воду, повысив концентрацию хромового ангидрида, и вернуть его в технологическую ванну. При значительной программе хромирования, использование выпарных устано-вок позволяет окупить затраты только за счет экономии химикатов за

2-3 года. Аналогично можно исключить сброс никельсодержащих, медьсодержащих или других стоков.

Использование вакуумных выпарных установок обоснованно также в тех случаях, когда не допускается присутствие в стоках какого-то ингредиента, например, кадмия. Предотвратить попадания кадмия в стоки проще, нежели затем организовывать доочистку общего потока на очистных сооружениях.

Дозирование растворов реагентов на очистных сооружениях осуществляется в автоматическом режиме по показаниям pH-метров, хромметров, цианметров, 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. Контроль и управление за работой очистных сооружений осуществляется со шкафа управления, где на сенсорном экране размещается мнемосхема очистных сооружений.

Таким образом, существует много методов и приемов, позволяющих решить проблемы экологии, но рассматривать их нужно индивидуально для каждого производства. Несомненно одно, в современном мире технология, экология и экономика должны быть взаимосвязаны.

Корректировка универсального фосфатирующего раствора одновременного фосфатирования, оцинкованной стали и алюминия

Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Акимова Е.Ф.*, Василенко О.А., Харламов В. И., Ваграмян Т.А.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва; т/ф. (499) 978-61-95;
E-mail: semm@online.ru
**ОАО НИИ ЛКП с ОМЗ «Виктория», г.Хотьково*

Фосфатные покрытия широко используются в качестве промежуточных адгезионных слоев под наносимые на металлические поверхности лакокрасочные покрытия.

Фосфатирование может существенно влиять как на адгезию ЛКП, так и на его защитную способность. При выборе толщины адгезионных фосфатных покрытий следует учитывать, что они должно обеспечивать как максимальную адгезию, так и наибольшую защитную способность в сочетании с последующим лакокрасочным покрытием.

В последние годы в автомобилестроении и других отраслях промышленности возникает необходимость одновременного фосфатирования стальных, оцинкованных стальных и алюминиевых поверхностей сложных сборных конструкций.

В зарубежной патентной литературе описаны трикатионные растворы для одновременного фосфатирования указанных металлов. Составы фирм Henkel и Chemetall находят практическое применение в нашей стране. Российские конкурентоспособные по технологическим и экономическим показателям растворы на рынке отсутствуют.

Был разработан фосфатирующий раствор для совместной обработки стали, оцинкованной стали и алюминия, который позволяет получать при температуре 45-55 ^{0}С адгезионные кристаллические фосфатные слои, пригодные для дальнейшего катафорезного окрашивания, массой 2,5-2,8 г/м^2, содержащий

(г/л): 1,2 Zn^{2+}; 0,7 Ni^{2+}; 1,2 Mn^{2+}; 18,0 PO_4^{3-}; 4,0 NO_3^-; 0,1-0,2 NO_2-; 0,25 SiF_6^{2-} ; 0,8 F^-.

Для разработки корректирующего концентрата был проведен расчет изменения содержания компонентов раствора, который осуществляли на основании данных о средних значениях массы фосфатного слоя, массы стравившегося металла, содержании компонентов в покрытии, а также количества шлама и его состава на единицу обработанной поверхности, полученных при анализе покрытий и в процессе эксплуатации раствора.

На основании результатов расчета был составлен корректирующий концентрат. Исследовано изменение состава и параметров фосфатирующего раствора в ходе длительной эксплуатации при корректировке его этим концентратом. Корректировку производили по мере истощения раствора слоеобразующими ионами. Несмотря на то, что концентрация слоеобразующих ионов цинка, никеля, марганца, а также свободная и общая кислотности фосфатирующего раствора поддерживалась постоянными за счет корректировки, после обработки 0,17 м^2/л поверхности произошло ухудшение качества фосфатного слоя на алюминиевых образцах, хотя масса фосфатного покрытия на алюминиевой подложке оставалась в норме – 2,0 г/м^2.

Исследования показали, что ухудшение качества фосфатного слоя связано со снижением в растворе концентрации фторид ионов, который выводится из раствора в виде криолита Na_2AlF_6. Было проведено измерение концентрации фторидов с помощью фторселективного электрода, и оказалось, что в ходе данного эксперимента концентрация упала с 1 г/л до 0,54 г/л.

Таким образом была выявлена необходимость корректировки не только по слоеобразующим ионам, но и по фторсодержащим ионам в свободном или в связанном в комплекс виде. Гексафтористоводородная кислота была введена в корректирующий концентрат в количестве, определенном расчетами, а фторид ион вводился в фосфатирующий раствор по мере необходимости (в зависимости от количества обрабатываемой алюминиевой поверхности) на основании данных химического анализа фосфатирующего раствора.

Электроосаждение никеля из сульфатного электролита в присутствии органических веществ

Медведев Г.И., Макрушин Н.А.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева
301650 Тульская обл., г.Новомосковск,
ул. Дружбы 8, тел. (48762) 6-13-75,
e-mail: nmakrushin@gmail.com.

В настоящей работе приводятся данные по исследованию влияния двухатомного непредельного спирта 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диола (ДГД), формальдегида и бензальдегида на процесс электроосаждения никеля из сульфатного электролита.

Исследования проводили в электролите следующего состава (г/л): $NiSO_4$ – 150-300, NaCl – 15-20, H_3BO_3 – 20-30, Na_2SO_4 – 50-100, pH = 2-5. Температура 20-50^{0}C. Процесс электроосаждения проводили в электролитах без перемешивания и с перемешиванием. Перемешивание осуществлялось механической мешалкой. Никель осаждали на стальные образцы до толщины 6-12 мкм. Аноды применяли из никеля.

Результаты исследования влияния концентрации ДГД и плотности тока на внешний вид покрытий показали, что при концентрации добавки 0,5-1 и 4,5-5,0 г/л получаются матовые и серебристые покрытия. В то же время при концентрации ДГД 1,5-4,0 г/л получаются блестящие покрытия в интервале $i_К$ = 2-5 А/дм^2.

Установлено, что качество получаемых никелевых покрытий в элек-тролите с добавкой ДГД зависит от перемешивания электролита, температуры и величины pH. Без перемешивания электролита получаются серебристые покрытия во всем исследуемом интервале рабочих плотностей тока. При t = 20 - 30^{0}C получаются полублестящие покрытия.

Наиболее качественные покрытия получаются при pH = 4-5. При отклонении этих значений резко снижается качество покрытий, а при pH = 2–3 покрытия становятся темными.

Показано, что в исследуемых электролитах выход по току никеля увеличивается с ростом катодной плотности тока. Присутствие в электролите никелирования добавки ДГД снижает выход по току никеля. Наиболее сильное снижение выхода по току наблюдается при концентрации 5 г/л.

Блестящие покрытия никеля, полученные в электролите с ДГД, име-ют незначительную степень блеска. Для увеличения степени блеска покрытий в работе исследовано влияние формальдегида и бензальдегида в электролите, содержащем ДГД. Как известно, эти добавки используются в электролитах никелирования и оловянирования для получения качествен ных покрытий с высокой степенью блеска.

Данные по влиянию формальдегида в электролите с ДГД в зависимости от катодной плотности тока на внешний вид покрытий показали, что увеличение концентрации формальдегида от 0,5 до 10 мл/л позволяет получать блестящие покрытия в интервале рабочих плотностей тока от 1 до 8 А/дм^2. Причем наиболее широкий интервал получения блестящих покрытий наблюдается при концентрации формальдегида 8-10 мл/л. Следует также отметить, что в этом случае значительно повышается степень блеска покрытий. Выход по току никеля в присутствии ДГД и формальдегида составляет 65-78 %.

При дополнительном введении бензальдегида в электролит, содер-жащий ДГД и формальдегид, значительно увеличивается интервал рабочих плотностей тока для получения блестящих покрытий ($i_К$ = 2-16 А/дм^2).

Выход по току никеля в электролите никелирования при совместном присутствии ДГД, формальдегида и бензальдегида увеличивается с ростом плотности тока и изменяется при $i_К$ = 2-16 А/дм^2 в пределах 75-95 %.

В исследуемом электролите с органическими добавками изучено влияние концентрации сульфата никеля, перемешивания, температуры и величины pH на внешний вид покрытий и выход по току никеля. Установлено, что изменение концентрации соли никеля от 150 до 250 г/л существенно не изменяет рабочего

интервала плотностей тока. В то же время обнаружено, что при концентрации сульфата никеля 300 г/л резко ухудшается качество покрытий (матовые покрытия). С ростом концентрации соли никеля выход по току никеля возрастает.

Качественные покрытия с высокой степенью блеска получаются при перемешивании электролита и температуре 40-50^{0}С. Без перемешивания получаются серебристые покрытия. Понижение температуры (20-30^{0}С) способствует получению шероховатых матовых покрытий.

Большое влияние на процесс электроосаждения оказывает и величина pH электролита. Установлено, что качественные покрытия с блеском получаются в интервале 4-5. При более низком значении pH покрытия становятся темными.

Проведенные исследования позволили разработать сульфатный электролит никелирования для получения блестящих покрытий с выровненной поверхностью. Состав электролита (г/л): $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 200-250, NaCl – 15-20, H_3BO_3 – 20-30, Na_2SO_4 – 50-100, 2,5-диметил-3-гексин-2,5-диол – 1-3, формальдегид – 8-10, бензальдегид - 1-2; $i_К$ = 2-16 А/дм^2. Выход по току 75-95%. Температура электролита 40-500С, pH = 4-5. Аноды никелевые, $S_А$:$S_К$ = 2:1. Механическое перемешивание.

Электроосаждение сплава Zn-Ni из хлораммонийного электролита

Молдобекова Д.М., Ченцова Е.В., Соловьева Н.Д.

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета 413100, г. Энгельс, площадь Свободы, 17; E-mail: tep@techn.sstu.ru; Тел/Факс (8453) 95-35-53

Увеличение срока службы изделий путем электроосаждения на их поверхность покрытий является актуальной проблемой гальванотехники.

В настоящее время большое внимание уделяется сплаву цинк – никель представляющему интерес как возможная альтернатива кадмиевому покрытию. Характеристики сплава цинк-никель, такие как коррозионная стойкость, способность к сварке, сопротивляемость водородному охрупчиванию, термостойкость и другие, обеспечивают возможность его широкого применения.

Цель данной работы состояла в изучении влияния плотности тока и состава электролита на свойства электролитического сплава цинк-никель. Электроосаждение сплава производилось на электролитическую фольгу, полученную из электролита состава $Ni(NH_2SO_3)_2$ 300 г/л, $NiCl_2$ 25 г/л, H_3BO_3 30г/л при плотности тока 1,5 А/дм^2, t=50°С. Никелевая фольга толщиной 115 мкм снималась с графитовой основы. Полученная металлическая фольга пластична, равномерна по толщине.

Электроосаждение сплава цинк-никель проводилось в гальваностатическом режиме на потенциостате П-5848, используемом в комплекте с самопишущим прибором ПДП-4 при температуре 20 ± 10С.

Величины потенциалов приведены относительно насыщенного хлорсеребрянного электрода сравнения.

Никелевая подложка способствует деполяризации выделения цинка. Электроосаждение сплава цинк-никель проводи-

лось из электролита, содержащего $ZnCl_2$ 55 г/л, NH_4Cl 200 г/л, $CH_3COOONa$ 10 г/л и $NiCl_2$ концентрация которого изменялась от 12,9 г/л до 103 г/л.

В присутствии хлорида аммония образуются комплексные соли цинка и никеля, что должно отразиться на кинетике электроосаждения сплава.

Исследование влияния соотношения солей цинка и никеля на формирование сплава показало, что при постоянном содержании ионов цинка (55 г/л) с увеличением содержания ионов никеля в растворе (12,9-103 г/л) снижается поляризация процесса, подщелачивание pHS приэлектродного слоя. Потенциал покрытия Zn-Ni имеет тенденцию к смещению в область более положительных значений (табл.1), что может указывать на увеличение в поверхностных слоях покрытия содержания никеля.

При увеличении количества соли никеля в электролите более 50 г/л, (что отвечает мольному соотношению Zn^{2+}:Ni^{2+} менее 1,5) осаждаются рыхлые неравномерные осадки.

Таблица 1

Влияние плотности тока и состава электролита на физико-механические характеристики сплава Zn-Ni

Плотность тока, А/дм^2	Концентрация NiCl, г/л	Микротвердость, кг/мм^2	-$E_к$, В	Δ E, В
3,0	12,9	65,7	1,03	2,5
3,0	35	71,55	0,82	1,65
3,0	50	51,92	0,93	0,36
3,0	80	-	0,64	-
3,0	103	-	0,80	-
6,0	35	94,62	-	1,7
7,0	35	100,2	-	-

Были проведены исследования физико-механических характеристик сплава Zn-Ni. Снижение величины плотности тока приводит к снижению микротвердости осадка. Оптимальные по качеству осадки сформировались при плотности тока равной 3 А/дм^2. Исследование влияния концентрации соли никеля на формирование сплава при данной величине плотности тока, показало, что при увеличении содержания ионов никеля в растворе коррозионная стойкость покрытия снижается, сплав обогащается более электроположительным компонентом - никелем. Потенциал покрытия изменяется от −1,03 до −0,8 В, соответственно.

Композиционные электрохимические покрытия железо-никель-фуллерен C_{60}

Неверная О.Г., Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д.

Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета
413100 Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, 17
Тел./факс: (8453) 95-35-53; e-mail: fox@techn.sstu.ru

Создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является одним из актуальных направлений функциональной гальванотехники. Принцип получения КЭП заключается в том, что вместе с металлами из электролитов – суспензий соосаждаются дисперсные частицы. Помимо КЭП на основе металлов практический интерес представляют композиционные покрытия, матрицей которых служат различные сплавы. Целью настоящей работы было получение КЭП на основе сплава железо – никель, модифицированных фуллереном C_{60}, и исследование их эксплуатационных свойств.

Предварительно готовили коллоидную дисперсию фуллерена С60 в воде без примесей органических растворителей. Средний размер частиц в дисперсии, стабилизированной додецилсульфатом натрия, составляет 24 нм. Дисперсию фуллерена приливали к электролиту и при перемешивании осаждали композиционные покрытия. Сравнение потенциодинамических поляризационных кривых (ПДК) электроосаждения сплава железо – никель и КЭП железо – никель – фуллерен C_{60}, показало, что введение дисперсных наночастиц C_{60} в электролит облегчает катодный процесс. При наличии дисперсной фазы фуллерена сплав железо – никель выделяется при менее отрицательных значениях Е во всей изученной области потенциалов. Увеличение токов при осаждении композиционных покрытий по сравнению с “чистым” сплавом железо – никель указывает на возрастание скорости процесса электроосаждения.

Перенос частиц дисперсной фазы к катоду может протекать через стадию адсорбции на их поверхности катионов осаждаемого металла. Получив такой заряд, частицы переносятся к катоду и там заращиваются разряжающимся металлом, включая и те катионы, которые, которые были ими адсорбированы. Фуллерен C_{60} является акцептором электронов, и в растворе электролита при пропускании электрического тока будет способен адсорбировать на поверхности катионы металлов, так что в конечном итоге укрупненные дисперсные частицы, двигаясь к катоду, будут встраиваться в кристаллическую решетку электролитического осадка.

Включение дисперсных частиц в покрытие приводит к структурным изменениям металлической матрицы и сказывается на его механических и физико-химических свойствах. Существенный интерес представляют трибологические свойства металлических поверхностей и, в частности, коэффициент трения. При включении частиц C_{60} в состав сплава железо – никель коэффициент трения скольжения изучаемых покрытий уменьшается в 1,5 – 2 раза в зависимости плотности тока, при которой они были получены. Вероятно, дисперсная фаза фуллерена C_{60}, включаясь в железоникелевые осадки, выполняет функцию сухой смазки (эксперимент проводился в условиях сухого трения).

Среди физико-химических свойств композиционных покрытий одним из важнейших является коррозионная стойкость. На анодных ПДК КЭП железо – никель – фуллерен C_{60} в 0,5 М растворе H_2SO_4 наблюдается уменьшение токов анодного растворения по сравнению с чистым железо-никелевым покрытием, что указывает на повышение коррозионной стойкости электролитических осадков при включении частиц фуллерена в сплав.

Таким образом, введение дисперсных наночастиц фуллерена С60 в хлоридный электролит осаждения сплава железо–никель способствует формированию композиционных покрытий и облегчает катодный процесс. Фуллерен C_{60} оказывает определяющее влияние на трибологические и коррозионные свойства изученных композиционных покрытий.

Антифрикционные покрытия как полифункциональные материалы модификации поверхностных свойств

Ошкин И.В., Clerici V.

Представительство Dow Corning GmbH (Германия)
109147, Москва, Таганская ул. 17/23; Телефон +7 (495) 721 95 55;
Факс +7(495) 783 66 52; E-mail: i.oshkin@dowcorning.com

Компания Дау Корнинг (Dow Corning) была основана в 1943 году в США как совместное предприятие Dow Chemical и Corning Glass для изучения и коммерциализации материалов на основе кремния. В 1964 году немецкая фирма Моликот (Molykote) вошла в структуру Дау Корнинг, дополнив бизнес специальных смазочных материалов.

Дау Корнинг сегодня: оборот – $5,5 млрд, 10 тысяч сотрудников, 25 тысяч клиентов, более 7000 видов продуктов, лидер в области кремниевых технологий, а также смазочных материалов и покрытий (бренд Molykote®).

Защита поверхности различных изделий, узлов механизмов и отдельных даже самых мелких деталей от коррозии и отрицательного влияния окружающей среды всегда имела важнейшее значение в обеспечении надежности и безопасности работы. На современном этапе развития в мире наибольшее внимание привлекают полифункциональные материалы, способные давать комплексное улучшение качества работы конкретных компонентов и узлов. Часто при обсуждении проблем защиты поверхности упоминаются коррозия, истирание, удобство эксплуатации и ремонта, обеспечение постоянства параметров работы деталей и др. Решению этих задач служат Антифрикционные Покрытия (АФП), обеспечивающие не только защиту от коррозии и химических воздействий, но и постоянство коэффициента трения даже при сверхвысоких нагрузках и скоростях эксплуатации. Особенно это важно там, где есть ударные нагрузки, прерывистые движения или прессовая посадка.

Продуктовая линейка АФП была разработана в ответ на современные требования по специфичности (в смысле максимальной эффективности в конкретном применении) и универсальности (в смысле обеспечиваемых свойств) материалов в различных областях применения.

Антифрикционные покрытия – материалы, напоминающие краску, где вместо красящего пигмента содержатся частицы твердого смазочного вещества, диспергированные в тщательно подобранной смеси смол и растворителей. С точки зрения смазочных и антикоррозийных свойств важен выбор исходных материалов и концентрация активных веществта. Оставив в стороне собственно антифрикционные характеристики, рассмотрим свойства АФП как защитного покрытия. В зависимости от химического состава покрываемого объекта, подбираются связующие и активные агенты, которые должны входить в состав АФП. В таблице – примеры влияния связующих и активных агентов на свойства АФП.

Связующий/активный агент	Хим.	Корр. стойкость	Темп.	Отверждение при н.у.
Эпоксидная смола	+++	+++	+++	-
Полиамид	+++	++	+++	-
Фенольный агент	++	+++	+++	-
Акриловый	++	-	++	+++
Титанатовый	-	-	++++	+++
Дисульфид молибдена	+	+++	+++	
Графит	++	+	+++	
ПТФЭ	+++	+	+	
Синтетический	+++	+	-	

Поскольку и антикоррозийная защита, и фрикционные свойства материалов – это прежде всего вопрос поверхностного взаимодействия, то особое внимание всегда должно уделяться подготовке поверхности для нанесения АФП, а также методам нане-

сения. Нанесение АФП может осуществляться через погружение, центрифугирование, нанесение кистью, печать, койлкоутинг, автоматическое распыление – выбор зависит как от типа покрытия, так и от химического состава покрываемого материала (металл, сплав, пластмасса). Для достижения максимальной химической и коррозийной стойкости используется вулканизация в циркуляционной печи, инфракрасным излучением либо индукционным методом.

Предварительная подготовка поверхности имеет решающее значение для обеспечения защитных свойств АФП и зависит прежде всего от состава поверхности: обезжиривание, удаление окислов (травление или пескоструйная обработка), анодирование (MIL-A-8625 C), обработка бихроматом (MIL-M-3171 C), фосфатирование (DOD-P-16 232) либо обработка щавелевой кислотой (применимо для высокосортной стали). Наибольший антикоррозийный эффект достигается фосфатированием.

В мире использование АФП получило широкое распространение –автомобильная, метизная, авиационная, машиностроительная и другие отрасли активно используют преимущества АФП в качестве полифункционального модификатора поверхностных свойств. К сожалению, в России использование АФП пока не столь популярно прежде всего из-за устаревших производств и требований, а также из-за необходимости первоначальных инвестиций в оборудование для предварительной подготовки поверхностей. Однако в ряде случаев практическая целесообразность применения АФП не ставится под сомнение.

Влияние плотности тока на катодный выход по току металла

Перелыгин Ю.П., Ягниченко Н.В., Киреев А.Ю.

Пензенский Государственный университет
40, ул. Красная, Пенза, 440017, Россия; Телефон/phone: (841-2) 563511; Телефакс/fax: (841-2) 565122; E-mail: pyp@pnzgu.ru

Катодный выход по току металла в значительной степени зависит от плотности катодного тока. Увеличение плотности катодного тока во всем рабочем интервале может приводить или к увеличению выхода по току (ВТ), или к его уменьшению. При электроосаждении марганца, цинка, индия и некоторых других металлов с повышением плотности катодного тока катодный выход по току первоначально возрастает до некоторого максимального значения, а при дальнейшем его увеличении - снижается. Такой сложный характер зависимости, очевидно, обусловлен или изменением лимитирующей стадии или самой реакции протекающей одновременно с выделением металла.

Восходящий участок этой зависимости может быть обусловлен тем фактом, что выделение водорода в кислом растворе происходит вследствие химической реакции

$$M + zH^+ = M^{z+} + z/2\ H_2\,, \qquad (a)$$

а в щелочном электролите

$$M + z\ H_2O + k\ OH^- = [M(OH)_{z+k}]^{-k} + z/2\ H_2 \qquad (b).$$

При электроосаждении металла из кислого электролита масса осажденного металла (m) на катоде с поверхностью (s) в результате протекания тока плотностью (i) за время электролиза (t) определяется уравнением Фарадея $m = Эsit$, а масса растворенного металла $m_р = kAst[H^+]^n$. Тогда масса осадка будет равна

$$m_{ос} = m - m_р = Э\ s\ i\ t - k\ A\ s\ t\ [H^+]^n.$$

В тоже время массу катодного осадка можно определить с учетом катодного выхода по току (ВТ) по уравнению $mос = B_т\ Э\ s\ i\ t$.

Приравняв два последних уравнения, получим окончательную зависимость катодного выхода по току металла от плотности тока следующего вида:

$$B_T = 1 - \frac{kzF[H^+]}{i}, \quad (1)$$

где k – константа скорости химической реакции (a), $[H^+]$-концентрация ионов водорода, Э – электрохимический эквивалент металла, А – атомная масса металла, n – порядок реакции (a) по ионам водорода.

Аналогичные рассуждения с учетом реакции (b) приводят к зависимости выхода по току от плотности тока при электроосаждении металла из щелочного электролита следующего вида:

$$B_T = 1 - \frac{kzF[OH^-]^n}{i}. \quad (2)$$

Таким образом, как видно из уравнений (1) и (2) повышение катодной плотности тока приводи к увеличению катодного выхода по току металла до определенного предельного значения. Из уравнения (1) следует, что в кислых электролитах повышение pH раствора должно приводить к повышению катодного выхода по току металла, а из уравнения (2) - в щелочных растворах выход по току с увеличением pH уменьшается.

Полученные зависимости достаточно хорошо соблюдаются при электроосаждении цинка из цианистого и кислого электролитов, индия и марганца из сульфатных растворов.

Из угла наклона зависимости $lg(1-BT) - lg[H^+]$ или $lg(1-BT) - lg[OH^-]$ при постоянной плотности катодного тока можно определить порядок реакций (a), или (b) по ионам водорода, гидроксида или металла, так же при известной концентрации ионов металла, водорода или гидроксида, и плотности катодного тока можно определить константы скорости химических реакций (a) или (b).

Вакуумные ионно-плазменные технологии модифицирования поверхностей и нанесения покрытий на детали авиационной техники

Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Смирнова А.Н.

г. Москва, ОАО Национальный институт авиационных технологий 127051, Россия, г. Москва, ул. Петровка, д. 24, тел. / факс (495) 311-06-72, e-mail: plm@niat.ru

Развитие современного машиностроения, в том числе и авиационной техники, невозможно представить без использования технологий поверхностной обработки, позволяющих радикально изменять свойства поверхностных слоёв конструкционных материалов и тем самым обеспечивать повышение их работоспособности. Одним из направлений повышения работоспособности изделий является создание модифицированных поверхностных слоёв и нанесение покрытий различного служебного назначения для защиты рабочих поверхностей деталей. При этом реализуемый новый комплекс физико-химических и эксплуатационных свойств, как правило, не свойственен материалу основы и позволяет обеспечить как работоспособность поверхностных слоев изделий в экстремальных условиях эксплуатации, так и их ремонт.

Вакуумные ионно-плазменные технологии (ВИПТ) используются в авиационной промышленности с 1986 г., когда впервые был разработан нормативный технологический процесс по нанесению многослойных коррозионно-износостойких покрытий на основе композиции Ti-TiN на ниппельные соединения трубопроводов гидравлических систем самолётов. Двадцатилетний опыт эксплуатации данного вида покрытий показал его высокую надёжность.

Современные достижения в области оборудования и вакуумных ионно-плазменных технологии позволяют рассматривать их как наиболее перспективные технологии при производстве изделий авиационной техники. Так как они позволяют созда-

вать сложные композиции различных видов покрытий, а также осуществлять комплексную обработку с предварительным диффузионным модифицированием. Это в свою очередь позволяет создавать градиентные структуры поверхностных слоёв со специальными свойствами без ухудшения механических свойств в объеме изделий.

Однако широкое применение вакуумных ионно-плазменных технологий в производстве ответственных деталей авиационной техники сдерживается целым рядом проблем, связанных с обеспечением качественного выполнения различных технологических этапов формирования покрытии и модифицирования поверхности:

- формирование однородного потока плазмы в рабочем объёме вакуумной камеры, как по энергетическим параметрам, так и по его плотности;
- распределение плазменного потока относительно обрабатываемой поверхности;
- формирование контролируемой текстуры покрытия за счет варьирования плотности и энергии плазменного потока;
- формирование контролируемого состава многокомпонентных покрытий из чистых металлических компонентов или из сплавов при использовании электродуговых испарителей;
- оптимизации технологии подготовки поверхности деталей перед вакуумной ионно-плазменной обработкой.

Самостоятельной проблемой является сохранение исходного уровня механических свойств материала детали после воздействия на него высокоэнергетического плазменного потока.

Для эффективного решения вышеуказанных проблем создана комплексная система обеспечения заданного уровня служебных свойств (рис.1), которая позволяет обеспечивать воспроизводимость формирования структуры и свойств поверхностных слоев материалов в технологических процессах модифицирования и нанесения покрытий.

Рис.1. Комплексная система обеспечения заданного уровня служебных свойств в ВИПТ

Методы контроля технологических этапов формирования покрытий и модифицирования поверхностей

Плихунов В.В., Петров Л.М., Соколов И.В., Семёнов В.Д.

г. Москва ОАО Национальный институт авиационных технологий
127051, Россия, г. Москва, ул. Петровка, д. 24, тел. / факс (495) 311-06-72, e-mail: plm@niat.ru

Вакуумная ионно-плазменная поверхностная обработка (ВИПО) является эффективным способом повышения работоспособности деталей авиационной техники, так как включает процессы модифицирования поверхности и нанесения покрытий, обеспечивающие формирования их функциональных свойств. При использовании любого способа модифицирования поверхности и нанесения покрытий наиболее важной задачей является обеспечение воспроизводимости результатов технологического процесса, осуществляемого в рамках выбранного метода. Это связано с тем, что современные методы (ВИПО), обеспечивают воздействие на деталь высокоэнергетических потоков газовой и металлической плазмы, изменяют поверхностную структуру и свойства. Результат такого воздействия зависит от множества трудно контролируемых параметров, включающих химический, фазовый состав, структурное состояние материала подложки, а также энергетические характеристики потока плазмы.

Вопросы обеспечения воспроизводимости и качества формируемых свойств, особенно актуальны для процессов нанесения покрытий и модифицирования поверхности, в которых в результате воздействия потоков газовой и металлической плазмы происходят плазмохимические поверхностные реакции, что приводит к формированию фаз внедрения переменного состава с чётким соблюдением соотношений компонентов этих реакций.

Переход от структур и свойств изолированных кластеров и наночастиц к массивным кристаллическим структурам и свойствам в процессе нанесения покрытий и модифицирования поверхности, требует применения методов исследования с широким структурным диапазоном от 10 нм до 500 нм и выше. Вследствие этого, важную роль приобретают методы контроля процессов формирования модифицированных слоев и покрытий, применяемые на этапах очистки и активации исходной поверхности, поскольку изменения структурного состояния поверхности на этих технологических этапах происходят на нанометрическом уровне, а исходная структура поверхностных слоев определяется на макроуровне, и существенно зависит от предшествующих воздействий технологических операций.

Проведенные исследования показали, что наиболее информативным методом оценки проведения технологических этапов очистки и активации поверхности является метод контактной разности потенциалов, позволяющий по изменению величины поверхностного потенциала судить об эффективности воздействия потоков газовой и металлической плазмы на обрабатываемую поверхность.

Оценочные испытания показали, что наиболее результативным воздействием на поверхность обладает ускоренный поток газовой плазмы, под воздействием которого происходит полное удаление оксидных и адсорбированных слоев. Дополнительные исследования обрабатываемой поверхности после воздействия газового потока показали, что формируемый при этом рельеф поверхности зависит от энергии потока газовой плазмы. Изменения рельефа происходят на уровне 10-100 нм, что подтверждается исследованиями, проведенными на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ). Сканирование исследуемой поверхности происходит с размером скана 3х3 мкм одного и того же места после различных технологических воздействий. Исследования с помощью СТМ показали, что предварительное воздействие потока газовой плазмы приводит к созданию наноструктурного рельефа поверхности и формированию покрытий с высокой адгезионной прочностью.

Качество формируемого покрытия на этапе его конденсации в значительной степени зависит от его структурного состояния, формируемого в пограничных слоях металл-покрытие. Исследо-

вания на СТМ позволили изучить механизм формирования первичных наноструктур пограничных с металлом слоёв покрытия.

В настоящее время получили развитие методы исследования и контроля поверхностных слоев: измерение контактной разности потенциалов, рентгеновские методы оценки остаточных макронапряжений, определения фазового состава, параметров решетки, дисперсности структуры и кристаллографической текстуры. Вместе с тем особенности формирования структуры поверхности при использовании вакуумных ионно-плазменных технологий требуют существенной модификации аппаратуры, стандартных методик и способов интерпретации результатов измерения.

Создание замкнутого водооборота и регенерация рабочих растворов в гальваническом производстве

Поворов.А.А., к.т.н., Павлова В.Ф., к.т.н., Шиненкова Н.А.

ЗАО «БМТ», 600036, г.Владимир, а/я 60,
тел./факс (4922)-38-12-44, e-mail: vladimir@vladbmt.ru

При реконструкции, модернизации, строительстве новых систем очистки сточных вод гальванических производств все чаще экономически выгодной становится такая организация системы очистки, которая минимизирует, либо почти полностью исключает слив сточных вод в канализацию. С помощью современных технологий можно перерабатывать практически любые локальные концентрированные и разбавленные потоки с рециклом по основным компонентам и воде, а также очищать усредненные гальваностоки, возвращая очищенную воду в производство. Это позволяет:

· организовать на гальваническом участке замкнутый оборот по воде со степенью использования ее не менее 95%;

· вернуть в производственный цикл до 90% ценных химических продуктов и реагентов (кислот, щелочей);

· значительно уменьшить объем утилизируемых твердых отходов, переведя их в IV класс опасности или обеспечив их реализацию в качестве вторичного сырья;

· снизить эксплуатационные затраты на 15–20% по сравнению с традиционными схемами;

· повысить качество гальванических покрытий;

· организовать экологически чистое производство, полностью исключив слив сточных вод.

Переработка промывных вод, а также высокоминерализованных вод после станций нейтрализации с использованием технологии обратного осмоса позволяет очистить и обессолить воду до нормативных показателей ГОСТ 9.314-90 (кат. 1, 2, 3) и вернуть ее в производственный цикл. В установках применяются

высокоселективные обратноосмотические мембранные элементы, работа обратноосмотической установки может быть организована по двух и трехступенчатой схеме без разрыва потока и без промежуточных емкостей. Это позволяет достичь необходимого эффекта очистки с минимальными затратами электроэнергии, реагентов, разместить оборудование компактно, максимально уменьшить объем концентрата с мембранного модуля, который направляется на выпарку до получения солей требуемой влажности. В качестве выпарных аппаратов используются прямоточные роторно-пленочные испарители, выпарные аппараты с механической рекомпрессией вторичного пара, вертикально-трубные аппараты пленочного типа, аппараты мгновенного вскипания, характеризующиеся меньшими энергетическими затратами.

Во многих случаях в системе очистки сточных вод гальванического производства экономически целесообразно проводить регенерацию отработанных концентрированных рабочих растворов, не смешивая их с промывными водами. К таким рабочим растворам можно отнести: моющие и обезжиривающие растворы; электролиты хромирования; травильные растворы на основе серной, соляной и др. кислот.

Отработанные моющие и обезжиривающие растворы, как правило, сильно загрязнены эмульгированными маслами, нефтепродуктами, механическими примесями. Мембранная ультрафильтрация позволяет выделить и сконцентрировать эти загрязнители для последующей утилизации, а очищенные растворы после дополнительной корректировки снова вернуть в производство.

Регенерация отработанного электролита хромирования включает в себя стадии ультрафильтрации и электродиализа. Степень возврата электролита – не менее 96%. Регенерация электролита хромирования дает возможность многократно использовать электролит без снижения качества хромового покрытия.

Очень эффективной технологией регенерации отработанного травильного раствора серной кислоты в условиях использования больших ее объемов на металлургических предприятиях является усовершенствованный метод кристаллизации охлаждением. Он позволяет вернуть кислоту (до 95%) требуемого качества в производство для повторного использования с одновременным получением кристаллогидрата сульфата железа (железного купороса) в виде товарного продукта.

Технологии регенерации соляной кислоты методами электролиза и низкотемпературного гидролиза обеспечивают возврат (до 90%) кислоты требуемого качества в производство. Концентрация регенерированной кислоты 15 – 35 %.

При использовании на производстве смазочно-охлаждающих жидкостей практически всегда целесообразно осуществить их локальную переработку на установках, включающих модули ультрафильтрации, обратноосмотического обессоливания и утилизации концентрата СОЖ. Фильтрат (очищенная вода) после обратного осмоса возвращается в произвдство для приготовления новой порции СОЖ.

Перечисленные технологические решения позволяют организовать высокоэффективные системы очистки с малым сроком окупаемости. Эффективность организации систем замкнутого водооборота на гальваническом производстве с позиций выполнения требований природоохранного законодательства и экономики подтверждается их все большим внедрением в практику.

Законодательство о техническом регулировани

Полякова Л.В.

РХТУ им.Д.И.Менделеева, Москва Миусская пл. д.9;
тел.:8(499)9789425; E-mail: polyakova@muctr.ru

Вступивший в силу 01.07.2003г. Ф.З. от 27.12.2002г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании» направлен на приведение в соответствие изменившегося уклада Российской экономики и системы технического регулирования. Закон «О техническом регулировании» предполагает реформу технического регулирования в части технического законодательства, стандартизации и оценки соответствия. Иначе говоря, техническое регулирование – это правовое регулирование в трех областях: техническое законодательство, стандартизация, оценка соответствия.

Главная цель технического регулирования – это новый вид документа, введенный Законом, в котором устанавливаются обязательные требования безопасности к продукции, процессам производства, эксплуатации, хранению, перевозки, реализации и утилизации. Технические регламенты принимаются международными договорами, федеральным законом, постановлениями Правительства РФ или указом Президента РФ.

Основные положения Ф.З. «О техническом регулировании» сводятся к следующему:

- обязательные требования безопасности содержатся только в технических регламентах;
- в стандартах устанавливаются рекомендательные требования;
- технические регламенты и стандарты базируются на международных и международно-признанных стандартах;
- при разработке технических регламентов и стандартов максимально учитывается мнение всех заинтересованных сторон;
- федеральные органы исполнительной власти лишаются возможности устанавливать обязательные требования в сфере технического регулирования.

В технических регламентах должны устанавливаться формы проведения оценки соответствия, которые могут носить обязательный и добровольный характер.

В регламентах могут быть представлены альтернативные процедуры оценки соответствия. Производитель сам может выбирать наиболее приемлемые для него формы. Доказательной базой в процедурах оценки соответствия используются стандарты. Они должны содержать опережающие требования по качеству и безопасности продукции, давая возможность производителю стремиться к повышению качества и уровня безопасности продукции.

Необходимо было определить приоритеты в разработке технических регламентов.

Анализ зарубежного опыта в области технического регулирования показал, что наиболее представительным является европейский опыт, базирующийся на принципах нового глобального подхода. В Европе вопрос увязки ТР и стандарта давно решен. Там более 20 лет действуют Европейские Директивы нового подхода. У нас в разных отраслях промышленности действовало более 120 тысяч нормативных документов, Определяющих стандарты работ, и более 25 тысяч государственных стандартов. Нам необходимо увязать эти документы, по которым промышленность жила и живет до сих пор, с будущими ТР. Таким образом, основные преимущества такой двухуровневой системы - регламентов и стандартов, в гармонизации, снижении затрат, повышению бизнес-сообществ и к добровольным стандартам.

Согласно положениям п.12 ст.7 ФЗ от 27.12.2002г. «О техническом регулировании», приписывающим проведение ежегодного уточнения программы разработки ТР, распоряжением Правительства РФ от 29.05.2006г. №781-Р принята Программа разработки технических регламентов. Изменения Программы технических регламентов утверждены распоряжением Правительства от 28.12.2007г.

В новую программу вошел 41 проект технических регламентов с указанием формы их принятия согласно требований новой редакции Закона.

Намеченное разделение сфер обязательных и добровольных требований призвано повысить значимость проблем безопасности и действенность рыночного регулирования хозяйственных отношений.

Электроосаждение многослойных покрытий на основе никеля из малотоксичных электролитов

Попова С.С., Целуйкина Г.В., Зотов М.Н., Егерев А.С.

Энгельсский технологический институт (филиал)
ГОУ ВПО «Саратовский государственный
технический университет»
413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, 17
E-mail: tep@techn.sstu.ru, Тел/Факс (8453) 95-35-53

В настоящее время особое внимание уделяется многокомпонентным сплавам и многослойным покрытиям, формируемым электрохимическим способом путем соосаждения из растворов на стальную основу, свойства которой необходимо модифицировать.

Целью настоящей работы является определение физико-химических и трибологических свойств сплава никель-хром и многослойных электрохимических покрытий железо + сплав никель-хром, никель + сплав никель-хром.

Сплав никель-хром осаждали из электролита состава, г/л: $Cr_2(SO_4)3{\cdot}7H_2O$ −150; $(NH_4)_2SO_4$ − 40; H_3BO_3 − 20; $NiSO_4{\cdot}7H_2O$ −28.1. Плотность тока i_k варьировали от 15 до 25 А/дм^2. Толщину слоя никель-хром (20 мкм), рассчитывали в соответствии с законом Фарадея при условии, что сплав содержит 50% Ni и 50% Cr, t = 50^{0}C. Слой железа толщиной δ = 4 мкм наносили из электролита, г/л: $FeCl_2{\cdot}6H_2O$ − 200-250; KCl − 100-120; HCl − 2-3; pH=2-3; i_k = 30 А/дм^2; t = 50^{0}C. Для электроосаждения никеля использовали электролит, г/л: $NiSO_4{\cdot}7H_2O$ − 160; $NiCl_2{\cdot}6H_2O$ − 30-40; H_3BO_3 − 25-40; Na_2SO_4 − 60-80; i_k = 1,0 А/дм^2; t = 20^{0}C.

Лучшими свойствами обладают более мелкозернистые структуры, которые формируются независимо от материала подложки при i_k равном 20 А/дм^2 и на подслое электрохимически осажденного железа, о чем свидетельствуют данные, представленные в табл. 1 − 3 и микрофотографии электрохимически полученных сплавов никель-хром и многослойных покрытий железо + сплав никель-хром, никель + сплав никель-хром, нанесенных на стальную основу (Сталь 45), рис. 1, 2, 3.

Таблица 1.Влияние плотности катодного тока на свойства сплава никель-хром, нанесенного на стальную подложку

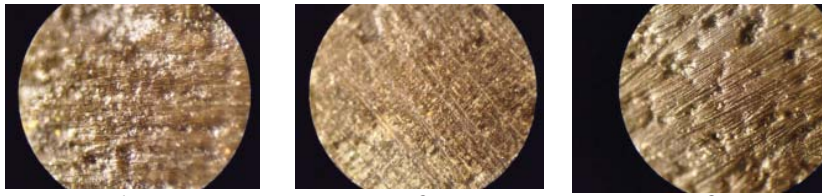
Плотность катодного тока, i_k, А/дм^2	Адгезия	Микротвердость, Н, Мпф	Предел прочности, σ,МПа	Коэффициент трения, f	Краевой угол смачивания,θ, град.	Область пассивного состояния, В
15	Соответствует ГОСТ	1662	499	0,53	46	1,56
20		1908	572	0,27	54	1,60
25		1662	499	0,36	41	1,42

Таблица 2. Влияние плотности катодного тока на свойства сплава никель-хром, нанесенного на подложку из электрохимически осажденного никеля

Плотность катодного тока, i_k, А/дм^2	Адгезия	Микротвердость, Н, Мпф	Предел прочности, σ,МПа	Коэффициент трения, f	Краевой угол смачивания,θ, град.	Область пассивного состояния, В
15	Соответствует ГОСТ	927	278	0,29	28	1,46
20		2195	659	0,27	40	1,54
25		1908	572	0,087	26	1,52

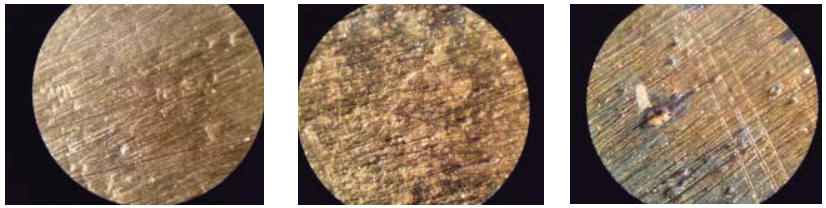
Таблица 3. Влияние плотности катодного тока на свойства сплава никель-хром, нанесенного на подложку из электрохимически осажденного железа

Плотность катодного тока, i_k, А/дм^2	Адгезия	Микротвердость, Н, Мпф	Предел прочности, σ,МПа	Коэффициент трения, f	Краевой угол смачивания,θ, град.	Область пассивного состояния, В
15	Соответствует ГОСТ	1662	499	0,29	42	1,6
20		3091	927	0,23	33	1,8
25		1908	572	0,25	35	1,7



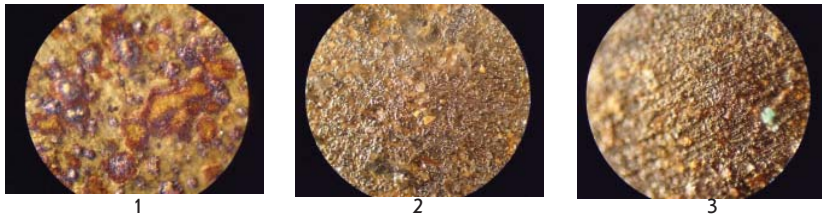
1 2 3

Рис.1. Микрофотографии электролитического сплава Ni-Cr (δ = 20мкм), осажденного на сталь 45 при i_k, А/дм^2: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25 (увеличение X100)



1 2 3

Рис.2. Микрофотографии: 1 – электролитического никеля, осажденного на сталь 45; 2, 3 – электролитического сплава Ni-Cr (δ = 20мкм), осажденного на сталь 45 со свежеосажденным слоем никеля при i_k, А/дм^2: 2 – 15; 3 – 20; (увеличение X100)



1 2 3

Рис.3. Микрофотографии: 1 – электролитического железа, осажденного на сталь 45;2, 3 – электролитического сплава Ni-Cr (δ = 20мкм), осажденного на сталь 45 со свежеосажденным слоем железа при i_k, А/дм^2: 2 – 15; 3 – 20; (увеличение X100)

Таким образом, изменяя режим электролиза и материал подложки, можно варьировать соотношение скоростей образования центров кристаллизации и разрастания их по поверхности, оказывать влияние на величину перенапряжения процесса электрокристаллизации с целью получения гальванических покрытий с набором заданных свойств.

Новые тиристорные выпрямители для гальванопокрытий

Прасолов Ю. Ф.

ООО НИЦ "Гальванопреобразователь",
430007, Республика Мордовия, г. Саранск, ул. Евсевьева, 34,
т/ф : (8342) 35-50-05, e-mail: galvano@moris.ru

На основе многолетнего опыта, накопленного в процессе разработки и внедрении в производство тиристорных выпрямительных агрегатов для гальваники серий ВАК, ВАКР, ТВ, ТВР, а затем ВГ-ТПЕ, ВГ-ТПВ, ООО НИЦ "Гальванопреобразователь" продолжает вести разработку, изготовление и поставку новых выпрямителей на номинальные токи до 25000 А применительно к конкретной технологии покрытий ЗАКАЗЧИКА.

В силовой схеме основного классического варианта исполнения выпрямителей широко использована более новая кольцевая схема выпрямления, позволяющая обеспечить их работоспособность при малых выходных токах практически до холостого хода, что исключает необходимость применения балластной нагрузки.

В силовой схеме выпрямителей использованы также новые сильноточные тиристоры с повышенной нагрузочной способностью.

Система управления этих выпрямителей выполнена по упрощенной аналоговой схемотехнике.

Такое исполнение выпрямителей позволяет повысить их ремонтопригодность, увеличить срок безотказной работы в условиях агрессивной среды гальванического производства.

Выпрямители на номинальные токи от 100 до 800 А имеют естественное воздушное охлаждение, а выпрямители на номинальные токи 1600 и 3150 А могут быть выполнены как с водяным, так и с естественным воздушным охлаждением. Выпрямители на номинальные токи от 6300 до 25000 А имеют водяное охлаждение. Возможен вариант принудительного воздушного охлаждения этих выпрямителей.

Все выпрямители укомплектованы пультами дистанционного управления герметичного исполнения.

Дополнительно выпрямители могут быть укомплектованы:

- цифровыми измерительными приборами;

- сглаживающим реактором с повышенной индуктивностью и ёмкостным фильтром, использование которых позволяет улучшить качество покрытия деталей, особенно при их твердом хромировании за счёт значительного снижения пульсаций технологического тока.

- блоком программного управления, обеспечивающим автоматическое покрытие деталей по заданной циклограмме, а также архивацию параметров процесса покрытия на персональном компьютере.

Для каждого вида циклограммы гальванопокрытий разработан свой вариант программного обеспечения, что позволяет уменьшить количество органов управления выпрямителем и упростить его обслуживание. Для ввода всех параметров циклограммы используется лишь бесконтактный энкодер, внешне похожий на переменный резистор, и кнопка Enter. Предусмотрено также использование энкодера в качестве ручного регулятора выходного тока. Для отображения заданных и текущих значений выходных параметров применён четырёхстрочный дисплей.

В выпрямителях могут быть дополнительно реализованы:

- автоматическое переключение соединения первичных обмоток силового трансформатора из треугольника в звезду после завершения толчка тока в процессе хромирования деталей по заданной циклограмме, что позволяет улучшить качество покрытия деталей за счет значительного снижения пульсаций технологического тока на рабочем участке циклограммы;

- два диапазона изменения уставок технологического тока (от 1 до 10% и от 10 до 100% номинального значения) с обеспечением его измерения с помощью двух амперметров и стабилизации в обоих диапазонах с точностью не хуже 3%, что позволяет расширить функциональные возможности гальванической ванны и повысить качество покрытия деталей широкой номенклатуры.

За последнее время изготовлены и поставлены реверсивные выпрямители, предназначенные для хромирования деталей:

- на ток 3150 А и напряжение 24 В в комплекте со сглаживающим индуктивно-ёмкостным фильтром на ЗАО «Авиастар-СП» г. Ульяновск;

- на ток 1600 А и напряжение 12 В в комплекте с блоком программного управления на ОАО «Авиакор-Авиационный завод», г. Самара и ОАО «ДААЗ» г. Димитровград.

Поставлен ряд выпрямителей на напряжение 24 В, предназначенные для анодирования алюминиевых деталей на следующие предприятия:

- ОАО «КнААПО», г. Комсомольск на Амуре (ток 25000 А);
- ФГУП «СКБ-Прогресс», г. Самара (токи 6300 и 3150 А);
- ОАО «ТАНТК им. Бериева», г.Таганрог (ток 3150 А).

На ФГУП «РСК МИГ», г. Москва, ОАО «ВАСО», г. Воронеж и ОАО «ТАНТК им. Бериева», г. Таганрог поставлены преобразователи с программным управлением, предназначенные для импульсного анодирования титановых деталей.

На ФГУП «СКБ-Прогресс», г. Самара поставлен выпрямитель с программным управлением, предназначенный для твёрдого анодирования алюминиевых деталей.

Обработка осадков сточных вод гальванических производств с целью извлечения ионов тяжелых металлов

Рашевская И.В., Перелыгин Ю.П.

Пензенский Государственный университет
40, ул. Красная, Пенза, 440017, Россия
Телефон/phone: (841-2) 563511 Телефакс/fax: (841-2) 565122
E-mail: pyp@pnzgu.ru

Ликвидация огромного количества опасных отходов – осадков сточных вод промпредприятий и гальваношламов - экологически важная проблема.

Сегодня не существует технологий полной безотходной регенерации тяжелых цветных металлов (ТЦМ) из полиметаллических шламов, но их извлечение и повторное использование позволило бы уменьшить неблагоприятное воздействие на окружающую среду и вернуть металлы в технологический цикл.

На основании проведённых исследований нами предложена малоотходная технология, позволяющая селективно извлекать из полиметаллических шламов с низким содержанием ТЦМ (таблица) металлические медь и цинк с помощью цементации, а с помощью дробного осаждения гидроксидов ТМ - ионы железа (III), алюминия, хрома (III) и совместно ионы нике-ля (II) и железа (II).

Среднее содержание ионов металлов в сухом гальваническом шламе с полигона захоронения Пензенского АО НПП «Эра» (с. Чемодановка Пензенской обл.). Класс опасности III

Элемент	*Ca*	*$Cr_{общ}$*	*Pb*	*$Fe_{общ}$*	*Cu*	*Zn*	*Ni*
%, вес.	*14-18*	*0,05-0,5*	*0,05-0,02*	*7,5-10,2*	*2-3*	*0,3-0,65*	*0,2-0,5*

В составе осадков разных сроков хранения гидроксиды, гидроксо-карбонаты, сульфаты и карбонаты металлов, встречающихся в сточных водах данного производства.

Технологическая схема включает пять основных стадий. I - выщелачивание из подсушенных и измельченных шламов ионов металлов (ИМ) растворами серной кислоты (степень выщелачивании 98% и выше, концентрация H_2SO_4 более 75 г/л, размер частиц шлама 3 мм и менее, соотношение жидкой и твердой фаз (л : кг) – 10 : 1 и более, перемешивание при 180 и более об/мин, время обработки 1 час, pH=1,6...1,7).

II - электрохимическое извлечение меди из низкоконцентрированных растворов выщелачивания сложного катионного состава путём цементации. Предложена конструкция цементатора для осаждения меди с графитовыми стержнями, закрепленными в стенках перфорированного барабана (степень извлечения меди при pH = 1,6...1,7, равна 97...98 % при комнатной температуре и перемешивании в течение 1,5...2 часов). Цементная медь соответствует ГОСТ 1639-93.

Стадия III включает выделение гидроксида железа (III) при pH 3,3...3,5, концентрирование осадка гидроксида цинка при pH 10,5...10,8 (совместно с гидроксидами никеля, железа (II), хрома (III)), отделение осадка от раствора, повторное растворение гидроксида цинка при pH = 13,5 для последующего выделения цинка.

IV - цементация цинка из раствора его гидроксокомплексов при pH = 13,5 с помощью алюминиевых анодов и графитовых катодов. Степень из-влечения цинка составила 75...82 %, продолжительность цементации 30...40 мин. при комнатной температуре без перемешивания. Цинк с со-держанием основного вещества 98% удовлетворяет ГОСТ 1639-93.

V - после отделения раствора с цинксодержащими гидроксокомплексами от осадка $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Ni(OH)_2$ последующее разделение ИМ происходит с помощью ступенчатого изменения pH реакционной массы при подкислении раствором серной кислоты. Компоненты осадка разделяются на раствор сульфатов никеля и железа (II), раствор сульфата хрома и осадок гидроксида железа (III).

Цех по переработке гальванических шламов следует предусматривать в составе полигона захоронения. Для реализации

предлагаемой технологической схемы применяется традиционное технологическое оборудование с использованием фильтров-реакторов с откидными днищами и поднимающимися мешалками.

Схема позволит получать из каждой тонны шлама: до 17 кг меди, 3,5 кг цинка. 7,5 кг сульфата никеля (в растворе), 60 кг сульфата железа (II) (в растворе), 9,8 кг сульфата хрома (III) (в растворе) и до 340 кг синтетического сульфата кальция. Алюминий в виде гидроксокомплексов можно использовать как коагулянт в процессах очистки воды без дополнительных затрат электроэнергии.

Гидроксид железа (III) применяется как компонент поглотительной массы для очистки газов, катализатор в органическом синтезе. Прокаливанием его можно перевести в оксид железа (III). Fe_2O_3, который используют для получения минеральных железооксидных пигментов, изготовления грунтовок, красок.

Использование гальваношламов для электрохимического окрашивания АОП на алюминии и его сплавах

Савельева Е.А., Зобкова А.Ю., Фролова О.В., Попова С.С.

Энгельсский технологический институт (филиал) ГОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет»
413100, Саратовская обл. г. Энгельс, пл. Свободы, 17
E-mail: tep@techn.sstu.ru,Тел/Факс (8453) 95-35-53

Декоративное анодирование алюминия и его сплавов имеет своей целью не только обеспечить высокую светостойкость и коррозионную стойкость, но и придать поверхности стойкую окраску в заданной цветовой гамме.

В настоящее время большим спросом пользуются изделия из алюминия, окрашенные в черный (тепловые краны, надписи на табличках к различным приборам, бытовая техника) и жёлтый цвет (часовая промышленность, фурнитура для мебели, изделия бытовой техники, художественного промысла, детские игрушки и т. д.)

В качестве красящих компонентов в состав электролитов можно вводить отходы гальванических производств - гальванические шламы. В состав гальванических шламов входят гидроксосоединения цветных металлов: Ni, Cu, Zn, Cr и др.

Целью настоящей работы было изучение процесса электрохимического окрашивания анодно - оксидированного алюминия. Анодное оксидирование сплава алюминия Д-16 проводили в растворе смеси серной (120 г/л) и фосфорной кислот (120 г/л), взятых в различных соотношениях: 1/5, 2/4, 3/3, 4/2, 5/1. Окрашивание в жёлтый цвет вели в растворе $KMnO_4$ (10 г/л) + H_2SO_4 (4 г/л). Для окрашивания в чёрный цвет использовали растворы ГШ (150 г/л) в H_2SO_4 (100-300 г/л). Гальваношламы в пересчете на металл содержат Ni^{+2}-1.3; Cd^{2+} -1.2; Cr общ -3,8; $Fe_{общ}$- 8.5; Cu^{2+} - 4.9 г/л.

Напряжение на ванне составляло 3 – 6 В. Соотношение периодов действия анодной и катодной составляющих тока при окрашивании составляло А/К,с: 25/5, 60/30, 30/60, 60/60 при общей длительности процесса окрашивания 15-30 мин.

Электроды из сплава Д-16 размером 1*0,5 см подвергали предварительной обработке: обезжириванию, травлению, осветлению. Противоэлектродом служил графит.

Цветостойкость оценивали визуально, морфологию поверхности – с помощью металлографического микроскопа; коррозионную стойкость по ширине области потенциалов пассивного состояния с помощью метода анодных потенциодинамических кривых в 3% растворе NaCl.

Анализ результатов окрашивания АОП в чёрный цвет показал, что при изменении напряжения на ванне от 3 до 6 В при общем времени процесса 30 минут и соотношении анодного и катодного периодов обработки 60/30 (с), цвет покрытий менялся от темно-коричневых (вплоть до черного) тонов до темно-серых и далее до светло-серых с увеличением концентрации серной кислоты в растворе оксидирования от 100 г/л до 150 и далее до 300 г/л. В этом же направлении действует уменьшение времени обработки от 30 до 15 минут и повышение напряжения на ванне от 3 до 6 В.

При окрашивании сплава Д16 в жёлтый цвет электроды предварительно оксидировали в растворах смеси серной и фосфорной кислот при объемных соотношениях 5:1, 4:2, 3:3, 2:4, 1:5. Полученные АОП затем катодно обрабатывали в кислых растворах перманганата калия.

Установлено, что наибольшие скорости процесса окрашивания достигаются в случае АОП, сформированных в растворе с соотношением концентраций H_2SO_4 и H_3PO_4 = 5:1 при катодном потенциале −2В (относительно хлорсеребряного электрода). Образующиеся при анодном оксидировании алюминия в растворах с низким содержанием серной кислоты (H_2SO_4/ H_3PO_4 = 1:5) при увеличении напряжения на ванне оксидирования до 20-26 В плотные осадки окрашиваются преимущественно в коричневые или черные цвета. Желтый цвет формируется в тех случаях, когда напряжение на ванне оксидирования не превышает 10-15 В, а соотношение H_2SO_4/H_3PO_4 = 5:1.

Анализ коррозионной стойкости окрашенных АОП на образцах алюминия Д16 показал, что все окрашенные образцы анодно оксидированного алюминия имеют более высокую коррозионную стойкость по сравнению с неокрашенным алюминием.

Влияние легирующих добавок молибдена и ванадия на свойства хромовых покрытий Cr (III)

Салахова Р.К., Ильин В.А., Семенычев В.В., Тюриков Е.В.

УНТЦ филиал ФГУП «ВИАМ», Россия, 432010, г. Ульяновск, ул. Врача Михайлова, 34, тел./факс (8422) 52-45-22, e-mail: lab2viam@mail.ru

В настоящее время с целью получения конкурентоспособных покрытий на основе $Cr3^{+}$, не уступающих по служебным характеристикам осадкам, полученным в стандартных ваннах хромирования, активно разрабатываются электролиты с добавлением нанопорошков и солей легирующих элементов.

Для исследования влияния легирования хромового покрытия молибденом и ванадием на функциональные свойства покрытий в качестве базового электролита использовали оксалатно-сульфатный электролит с добавками солей молибдена, ванадия и наноразмерных частиц ZrO_2, средний диаметр которых составлял 40 нм, а удельная поверхность до 40 м^2/г. Электролиз вели без разделения анодного и катодного пространства с использованием платинированных титановых анодов. Хромовое покрытие осаждали на образцы из стали 30ХГСА.

С целью получения беспористых покрытий при их толщинах 15 мкм и более, снижения трещиноватости и шероховатости хромового покрытия, была проведена оптимизация состава электролита по концентрации солей молибдена (X_1, г/л) и ванадия (X_2, г/л), с использованием двухфакторной модели математического планирования эксперимента. Параметрами оптимизации, определяющими эффективность технологического процесса осаждения легированного хромового покрытия, выбраны толщина покрытия (скорость осаждения, мкм/мин) Y_1, сплошность хромового покрытия (количество трещин/см^2) Y_2 и его шероховатость Y_3 (мкм).

На основании математической обработки экспериментальных данных получены уравнения, описывающие зависимость

вышеуказанных функций от концентрации солей легирующих элементов Mo и V:

$$Y_1 = 1{,}52 - 0{,}38\,X_1 + 0{,}08X_2 + 0{,}03\,X_1X_2 + 0{,}12\,X1^2 - 0{,}28\,X_2^2$$

$$Y_2 = 7{,}22 + 5\,X_1 + 2{,}67X_2 + 0{,}5\,X_1X_2 + 12{,}67\,X_1^2 - 0{,}33\,X_2^2$$

$$Y_3 = 0{,}176 - 0{,}03\,X_1 + 0{,}04X_2 - 0{,}03\,X_1X_2 + 0{,}026\,X_1^2 + 0{,}04\,X_2^2$$

Введение в электролит солей молибдена и ванадия в оптимальных количествах позволяет получать хромовые покрытия при толщинах до 40 мкм с шероховатостью меньшей или равной исходной шероховатости стали.

Для оценки влияния легирующих добавок молибдена и ванадия на электрохимические свойства получаемых хромовых покрытий проведены потенциостатические исследования образцов с хромовыми покрытиями, полученными в электролитах, содержащих нанопорошок двуокиси циркония и легирующие элементы и в электролитах без добавок солей Mo и V. В качестве коррозионной среды выбран 3% раствор хлорида натрия. Потенциал измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Установлено, что значения стационарных потенциалов хромовых покрытий практически не зависят от толщины покрытия в диапазоне 15-50 мкм, а изменяются в зависимости от состава покрытия: без легирования ($\varphi_{ст}$ = -585 мВ), легированные Mo и V – ($\varphi_{ст}$ = -620 мВ). Таким образом, легирование хромового покрытия молибденом и ванадием приводит к сближению стационарных потенциалов покрытия и подложки ($\varphi_{ст}$ = -650 мВ) и к снижению тока коррозии.

Проведены ускоренные коррозионные испытания образцов из стали 30ХГСА с хромовыми покрытиями в камере солевого тумана при температуре 35°С и непрерывном распылении 5% раствора хлористого натрия.

Результаты сравнительных коррозионных испытаний образцов из стали 30ХГСА с покрытиями, сформированными в электролитах на основе трёх и шестивалентного хрома (саморегулирующийся электролит) показали, что легированные молиб-

деном и ванадием «трёхвалентные» хромовые покрытия толщиной (40-45) мкм по коррозионной стойкости не уступают покрытиям, осажденным в «шестивалентных» саморегулирующихся электролитах. Введение в «трёхвалентный» электролит молибдат и ванадат ионов значительно повышает коррозионную стойкость покрытий Cr^{3+}: для покрытий толщиной 25-30 мкм в 2,4 раза, для толщин 40-45 мкм – в 1,3 раза, т.е. хромовые покрытия (Cr^{3+} + Mo +V) имеют меньшую пористость по сравнению с покрытиями, сформированными в электролите (Cr^{3+} + ZrO_2) без легирующих добавок.

Металлографические исследования «трехвалентных» хромовых покрытий, полученных в электролите (Cr^{3+} + ZrO_2) с добавками солей Mo и V и без них, показали, что введение в электролит молибдат и ванадат ионов оказывает влияние на морфологию поверхности и степень трещиноватости хромового покрытия.

Величина остаточных напряжений в покрытиях, осажденных в электролите (Cr^{3+} + ZrO_2) без добавок Mo и V, увеличивается по мере роста толщины покрытия с 94,4 МПа (при толщине 5 мкм) до 206, 4 МПа (при толщине покрытия 40 мкм). Для покрытий толщиной 10 - 50 мкм, сформированных в электролите (Cr^{3+} + ZrO_2 + Mo + V) величина остаточных напряжений практически не зависит от толщины покрытий и составляет 20 - 30 МПа, т.е. легирование хромового покрытия молибденом и ванадием, снижает остаточные напряжения в покрытии в 7÷10 раз, что приводит к снижению его трещиноватости.

Новый класс гальванических покрытий

Семёнычев В.В., Ильин В.А., Салахова Р.К., Тюриков Е.В.

УНТЦ филиал ФГУП «ВИАМ»,
Россия, 432010, г. Ульяновск, ул. Врача Михайлова, 34,
тел./факс (8422) 52-45-22, e-mail: lab2viam@mail.ru

Совершенствование традиционных гальванических покрытий путём оптимизации технологических режимов их нанесения практически исчерпано и для получения значительно более высоких служебных свойств защитных и износостойких покрытий требуются новые способы их получения, наиболее перспективным из которых является осаждение покрытий в электролитах, содержащих наноразмерные частицы оксида алюминия.

Размеры таких наночастиц лежат в пределах 5-120 нм, средние значения их диаметров не превышают 30-40 нм, при этом удельная поверхность наночастиц составляет до 40 $м^2$ в грамме вещества. После специальной обработки нанопорошок (т.е. порошок, состоящий из наночастиц) вводили в соответствующий электролит, где, благодаря своим свойствам, наночастицы, адсорбируя ионы осаждаемого на катоде металла или сплава, образуют кластеры.

Проведёнными исследованиями установлено, что наночастицы не включаются в состав покрытия, а выполняют роль транспортного средства по доставке ионов металла к осаждаемой поверхности и способствуют образованию новых центров кристаллизации, благодаря чему осаждаемые покрытия приобретают нанокристаллическую структуру. Такой механизм формирования гальванических покрытий в электролитах, содержащих нанопорошки, обуславливает и новый уровень свойств осаждаемых покрытий.

На рис. 1 приведены характеристики никелевых покрытий, полученных в стандартном электролите и в электролите, содержащем наночастицы Al_2O_3. Видно, что скорость осаждения покрытия, нанесённого в электролите с наночастицами, в 3 раза выше, чем у стандартного никелевого покрытия, а микротвёр-

дость первого может достигать значений, сопоставимых с величиной микротвёрдости стандартного хромового покрытия. Никелевое покрытие, осаждённое в электролите с наночастицами, в отличие от стандартного никелевого покрытия не имеет сквозных пор при толщине покрытия 15 мкм и выше, имеет высокую прочность сцепления с подложкой без дополнительного подслоя и обладает износостойкостью, соизмеримой со стандартным хромовым покрытием.

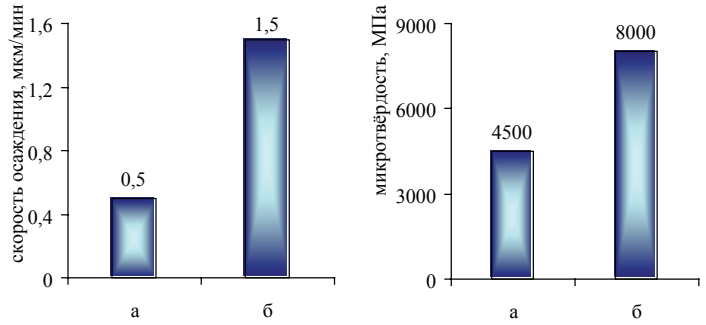


Рис.1. Скорость осаждения и микротвердость никелевых покрытий
а – стандартный электролит, б – электролит с наночастицами Al_2O_3

Рисунок 2 иллюстрирует преимущества хромового покрытия, полученного в электролите с наночастицами Al_2O_3 перед стандартным хромовым покрытием: его микротвёрдость и скорость осаждения на 40 % превышают аналогичные значения стандартного хромового покрытия. Высокая коррозионная стойкость стальных деталей с хромовым покрытием, осаждённым в электролите с наночастицами Al_2O_3, обеспечивается за счёт отсутствия пор в покрытии толщиной 20 мкм и более, кроме этого, шероховатость покрытия толщиной до 40 мкм не превышает шероховатости подложки.

Представленные на рисунке 3 данные по скорости осаждения и мик-ротвёрдости цинковых покрытий свидетельствуют о том, что цинковые покрытия, полученные в электролите, содержащем наноразмерные частицы Al_2O_3, имеют как скорость осаждения, так и микротвёрдость в 4 раза превосходящие соответствующие характеристики стандартного цинкового покрытия.

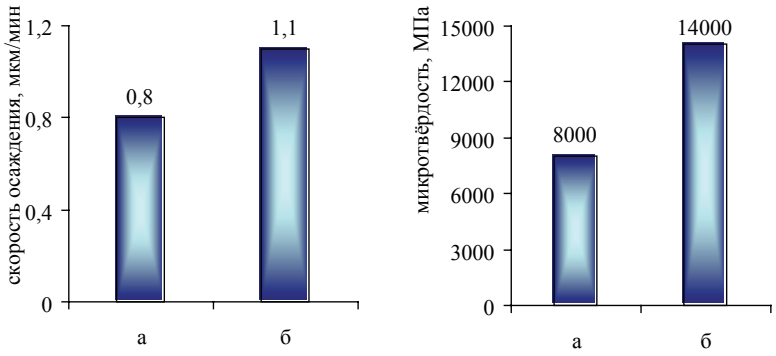


Рис.2. Скорость осаждения и микротвёрдость хромовых покрытий
а – стандартный электролит,б – электролит с наночастицами Al_2O_3

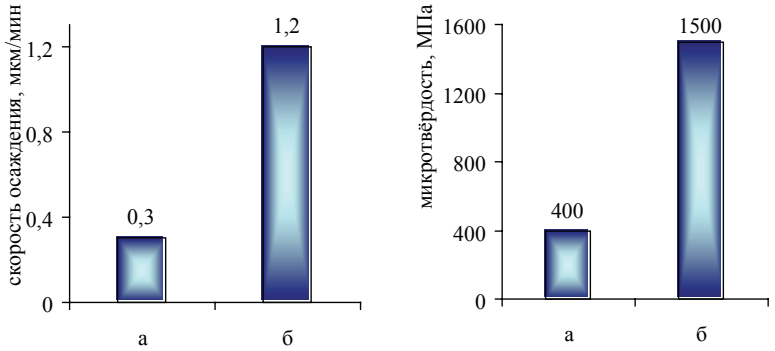


Рис.3. Скорость осаждения и микротвёрдость цинковых покрытий
а – стандартный электролит, б – электролит с наночастицами Al_2O_3.

Гальванические покрытия, осаждённые в электролитах, содержащих наночастицы, и обладающие более высокими характеристиками сплошности, микротвёрдости, износостойкости, находят всё большее применение в производстве летательных аппаратов, на предприятиях автомобильной, машиностроительной и других отраслей промышленности.

Исследования свойств покрытий, полученных в электролитах с наночастицами в сравнении с покрытиями, осаждёнными в стандартных электролитах, выявили несомненное преимущество первых по всем изученным характеристикам, что позволяет характеризовать такие покрытия, как новый класс гальванических покрытий.

Разработка, создание и внедрение агрегата удаления технологической смазки с поверхности труб D 4÷12 мм

Сироткин С.Н., Цветов А.Л., Иванов В.А.

ООО НТЦ "Трубметпром", г. Челябинск, ул. Танкистов, 189-Б
тел. (351)771-25-01, тел./факс (351)771-39-36
e-mail: Ntctrubmetprom@mail.ru

Потребители электросварных труб данного сортамента предъявляют в настоящее время повышенные требования к качеству подготовки поверхности труб, особенно в части уменьшения остаточной загрязненности поверхности до 0,04 г/м^2, при этом качество очистки поверхности труб должно быть обеспечено при технологической скорости в линии до 280 м/мин.

Существующие технологии изготовления труб малого диаметра не обеспечивают требуемого качества очистки поверхности, остаточная загрязненность составляет 0,190÷0,195 г/ м^2.

Реализация предлагаемых в данной работе технических решений позволяет повысить качество и интенсифицировать процесс очистки поверхности труб при технологических скоростях до 280 м/мин благодаря созданию уникального модульного комплекса технологии и оборудования очистки от технологической смазки поверхности электросварных труб малого диаметра.

В 2008-2009 гг. проводится освоение нового способа обработки (положительное решение по заявке № 2007102404 от 05.09.08г.) на агрегате очистки от технологической смазки наружной поверхности стальных электросварных труб, установленном в линии непрерывного цинкования труб в цехе №15 ОАО "Первоуральский новотрубный завод" взамен печи непрерывного нагрева фирмы «MARCEGAGLIA».

По данному способу длинномерное изделие (трубу) помещают в вихревом потоке моющего раствора, заключенном в вихревой камере. Техническая задача, решаемая предложенным способом,

заключается в повышении производительности обработки при заданной интенсивности потока и повышении качества обработки. Обработка проводится водовоздушной смесью с моечным раствором.

Агрегат модульного типа включает в себя модули водовоздушной очистки с применением водного раствора моющего средства, модули промывки водой и модули сушки сжатым воздухом с давлением 4÷6 атм. Очистка труб штучно-последовательная.

В настоящее время проводятся испытания по использованию нового способа обработки при обработке внутренней и наружной поверхности труб из нержавеющих марок сталей в диапазоне от D 6мм до D 50мм. Результаты испытаний положительные.

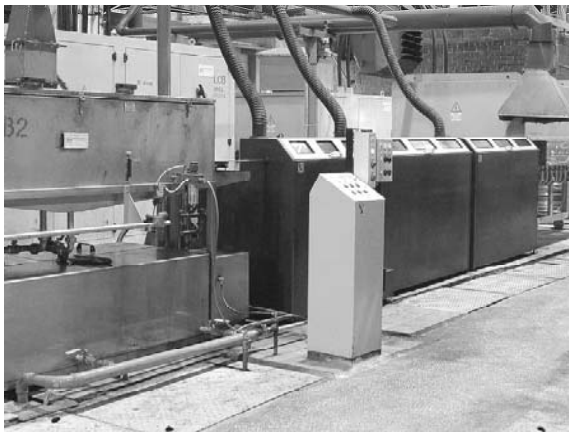


Рис.1. Агрегат удаления технологической смазки с поверхности труб D 4÷12 мм

Очистка поверхности нержавеющих труб с помощью нового способа и вихревой камеры от технологических смазок,таких как Castrol iloform TDN86, Castrol iloform TDN81, Хлорпарафин М470, ХП-470, ХП-630А, ZnO 20÷30% + касторовое масло 80÷70%, Эмульсия СП 35 −10% + вода до 100%, Масляный СОЖ на воде − Блазокуд FX-4000 (шведский концентрат), разведенный в концентрации 50÷100 г/л, Блазомил (типа 52% Хлорпарафин М-450), Блазоформ − масляная эмульсия, водорастворимая смазка (производства США) ЦХКО7 и другие жидкие смазки, соответствует требованиям Заказчиков.

Однако следует отметить, что данный способ очистки не обеспечивает качественную очистку внутренней поверхности нержавеющих труб от графитсодержащих смазок. В данном случае появляется необходимость комбинированной очистки с использованием электрохимической очистки с предварительным пыжеванием и струйной обработки в вихревой камере с применением моющих растворов, например GARDOCLEAN® V394 фирмы Chemetall, Флаттер и др.

Применение установок электрохимической очистки или вихревых камер струйной обработки не только на финишных, но и на промежуточных операциях, может существенно повысить качество и выход годных труб особо ответственного назначения значительно снизить экологическую нагрузку и отказаться от целого ряда вредных и дорогостоящих химреактивов и процессов.

Изучение дефектообразования на железо-никелевых сплавах при потеннциалах выделения кислорода

Сироткин С.Н., Воронина Т.А., Хухарева Н.Н.

ООО НТЦ "Трубметпром", г. Челябинск, ул. Танкистов, 189-Б
тел. (351)771-25-01, тел./факс (351)771-39-36
e-mail: Ntctrubmetprom@mail.ru

Электрохимическое полирование (ЭХП) Fe-Ni сплавов протекает с образованием характерных дефектов: наблюдается питтинг, растрав по границам зерен и т. д. Исследование причин возникновения дефектов при ЭХП необходимо для изыскания путей получения качественной полированной поверхности изделий. Возникновение дефектов как одно из возможных последствий протекающего электрохимического процесса может зависеть как от внутренних (структурной гетерогенности сплава, величины зерна, состояния поверхности), так и от внешних факторов (состава раствора, его температуры, режима протекания процесса и т. д.).

В настоящей работе ЭХП были подвергнуты образцы сплавов 36НХТЮ и 50Н, имеющие разную структуру: сплав 50Н представляет собой однофазный твердый раствор с ГЦК решеткой, а сплав 36НХТЮ имеет гетерогенную структуру, состоящую из g-фазы с включениями карбидов хрома и титана. Образцы полировались в 80% H_3PO_4 с различными добавками ПАВ: сульфопонат, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), блоксополимер окисей этилена и пропилена (БСП), применяемыми при ЭХП прецизионных сплавов. Изучение лимитирующей стадии процесса проводилось с помощью установки вращающегося дискового электрода. Поляризация образцов производилась с помощью потенциостата.

Исследование дефектов, образующихся в результате протекания процесса ЭХП в электролите без ПАВ и характерных для сплава 36НХТЮ, показало, что они приобретают округлую форму (рис. 1.), в то время как включения карбидов титана и хрома по телу зерна имеют неправильную форму. Установлено, что такой вид дефектов связан с выделением O_2. На образце 36НХТЮ, в отличие от 50Н, имели место отдельные точки более интенсивного выделения кислорода. Эти места было естественно связать с наличием карбидных включений Ti и Cr, обусловливающих структурную неоднородность поверхности, которая проявляется тем сильнее, чем выше разность между потенциалом включений и потенциалом основной структуры металла. Кроме того, вследствие выделения карбидов Cr и Ti основа металла вблизи включений обедняется этими легирующими элементами. Последнее приводит к сдвигу потенциала металла, окружающего карбиды, в отрицательную сторону, т. е. еще в большей степени увеличивает разность потенциалов между включением карбида и основной структурой металла. Изучение изменения микрогеометрии поверхности образцов сплавов 36НХТЮ и 50Н после ЭХП в электролитах без ПАВ показало, что дефекты на них различаются. Образец сплава 50Н имеет равномерно распределенные углубления по телу зерна и только едва заметные углубления по его границам, а образец сплава 36НХТЮ имеет, кроме того, значительные углубления вдоль границ зерен, где в основном расположены карбиды.

Полученные результаты позволяют связать процесс образования дефектов при ЭХП гетерогенного сплава с большой скоростью выделения O_2 на включениях карбида Ti и Cr, т. е. с выделением O_2 по границам зерен. Интенсивный поток пузырьков O_2, отрывающихся от поверхности в местах включений, приводит к локальному уменьшению толщины диффузионного слоя, что в соответствии с концентрационной теорией должно приводить к увеличению скорости растворения полируемого сплава. Измерения, проведенные с помощью вращающегося дискового электрода (рис.2), подтвердили диффузионный характер контроля процесса.

Из рассмотрения механизма формообразования поверхности при ЭХП сплава 36НХТЮ следует, что уменьшение размеров дефектов может быть достигнуто, если обеспечить выравнивание скоростей растворения металла и выделения кислорода на разных структурных элементах сплава. Введение ПАВ в раствор не может полностью подавить проявление внутренних факторов коррозии, однако может значительно их сгладить.

При добавлении ПАВ в раствор наблюдается возникновение большого числа новых центров зарождения пузырьков кислоро-

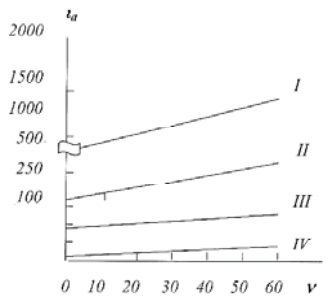


Рис. 1. Зависимость плотности анодного тока i_a от скорости вращения v дискового электрода (36НХТЮ) в 80%-й H_3PO_4.
Потенциал (В): 1 – 1,6; II – 2,0; III – 2,4; IV – 2,8

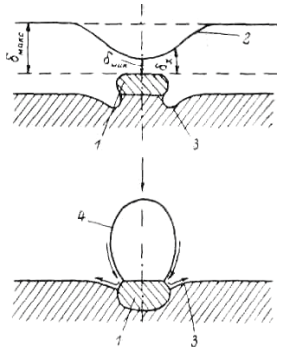


Рис. 2. Схема изменения эффективной толщины диффузионного слоя и образования пузырьков O_2 на включениях
1 - включение карбида;
2 - локальное изменение толщины диффузионного слоя;
3 - профиль растущего дефекта в месте включения; 4 - пузырек кислорода

да, причем их расположение на поверхности сплава 36НХТЮ становится более равномерным, что связано с перераспределением заряда поверхности.

Положительное действие добавки ПАВ определяется еще и тем, что, уменьшая размер пузырьков, время нахождения их на поверхности, ПАВ уменьшает размер дефектов, а в случае сплава 50Н полностью исключает дефекты, возникающие в результате выделения кислорода. Изучение поверхности полированных образцов показало, что при ЭХП в растворах с добавками ПАВ дефекты от газовыделения практически отсутствуют.

В результате исследований было установлено, что то ПАВ, которое в большей степени уменьшает размер пузырьков кислорода, отрывающихся от поверхности металла, оказывает и большее влияние на процесс дефектообразования, значительно уменьшая размер дефектов, либо полностью исключая возможность их появления. Поэтому при выборе добавок ПАВ в электролиты полирования необходимо учитывать также эффективность их воздействия на размеры выделяющихся с поверхности пузырьков кислорода.

Разработка и освоение автоматизированного агрегата и технологии непрерывного цинкования труб с плавильно-питающим комплексом

Сироткин С.Н., Ведерников Н.М., Полканов Ю.Ю., Цветов А.Л.

ООО НТЦ "Трубметпром", г. Челябинск, ул. Танкистов, 189-Б
тел. (351)771-25-01, тел./факс (351)771-39-36
e-mail: Ntctrubmetprom@mail.ru

При выборе среди большого многообразия способов расплавления цветных металлов и сплавов, а также конструкций агрегатов и устройств для осуществления данного процесса следует руководствоваться критерием его экономичности, т.е. учитывать физические и химические особенности расплавляемого металла, требования производительности и экологичности конкретного производства, стоимость реальных энергозатрат и теплопотерь, ремонтопригодность оборудования и прочее.

В условиях периодического и малотоннажного плавильного производства при нанесении цинковых покрытий на сварную трубу D 4-12 мм наиболее передовым и экономичным представляется разработанное устройство его нанесения путем расплавления металла с помощью галогенных ламп в агрегате (Патент РФ № 65631, 2007г.), снабженное ванной оцинкования (Патент РФ № 63805, 2007г.) (рис.1), где практически исключено образование гарт-цинка, значительно снижена адгезия цинка к внутренней поверхности ванны, сокращены энергопотери за счет быстрого нагрева при остановках производства, а также обеспечена долговечность покрытия ванны оцинкования.

При широком спектре предложений способов и конструкций устройств для получения равномерного горячего покрытия наружной поверхности длинномерного изделия, в частности, трубы, преимуществом обладает разработанное устройство, узел снятия избытков металла которого выполнен в виде продувочно-

го устройства, создающего вихревой поток газа, а вектор его скорости направлен по касательной к обрабатываемой поверхности (Патент РФ № 72229, 2008 г.). Разработанное устройство равномерного нанесения покрытия из расплава цинка позволило значительно повысить потребительские свойства готовой продукции, при этом коррозионная стойкость покрытия в камере солевого тумана составляет более 120 часов при средней толщине покрытия 20 мкм.

Гарантирована высокая производительность и качество покрытия.

Созданный автоматизированный агрегат непрерывного цинкования труб с плавильно-питающим комплексом предназначен для нанесения цинкового покрытия горячим способом на электросварную трубу D от 4 до 8 мм при скорости движения трубы от 100 до 250 м/мин. Используется разработанный лучевой способ нагрева при помощи галогенных ламп мощностью 10 кВт и устройство его реализации. Суммарный расход электроэнергии на тонну цинкового покрытия не более 170 кВт/т.

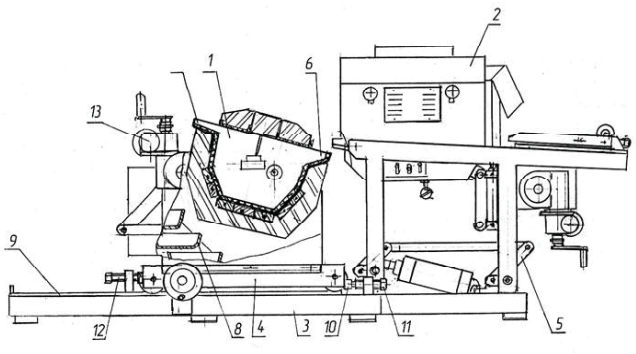


Рис. 1. Схема агрегата
1 – ванна оцинкования; 2 – плавильно-питающий комплекс;
3 – рама; 4 – каретка;5 – шарнирно-рычажный механизм переустановки;
6 – заливочная горловина; 7 – лоток; 8 – изложницы; 9 – рельсы; 10 – гнезда;
11 – регулировочные винты; 12 – винтовой прижим; 13 – привод поворота ванны

Проведенный анализ литературных данных, патентный поиск, а также опыт работы на линии цинкования труб в цехе №15 ОАО ПНТЗ показывают, что наиболее эффективный метод снижения

расхода цинка при нанесении горячих покрытий – это уменьшение толщины покрытия без потери защитных свойств путем придания большей жидкотекучести расплаву с помощью легирования никелем. Рекомендуемая концентрация Ni - не более 0,5%.

В индукционной печи изготовлены следующие сплавы: Zn-Ni-Mg (Ni - 0,1%, Mg - 0,002%); Zn-Ti (Ti - 0,084%); Zn-Ni (Ni - 0,08%); Zn-Ni-Al (Ni - 0,05% , Al - 1,2%)

По результатам выпуска опытных партий оцинкованных труб D 8 мм с использованием автоматизированного агрегата оцинкования с плавильно-питающим комплексом следует сделать рекомендации:

1. Сплав ЦА04 по ТУ 6310РК-002-00928ДГП-096 и цинковый сплав, изготовленный на основе сплава ЦА04 с содержанием Al - 1,2 % и Ni - 0,05 % , могут быть использованы взамен цинкового сплава ЦО. Это доказано результатами сравнительных испытаний. Однако в настоящее время следует использовать ЦА04, т.к. экономически это более целесообразно.

2. В течение 2007-2008 гг. был опробован ряд конструкций устройств для нанесения равномерного покрытия сплавов цинка на поверхность электросварных труб D 4÷8 мм. Однако наиболее стабильные результаты получены с применением устройства по Патенту РФ № 72229. При этом, сопло (конус) изготовлено из быстрорежущей стали Р6М5, и после операций шлифовки и обезжиривания на его поверхность нанесен слой износостойкого покрытия Ti-TiC-TiNC, полученного в вакууме на установке «Булат 3Т».

3. Оптимальные технологические параметры процесса цинкования на автоматизированном агрегате с плавильно-питающим комплексом:

- Скорость движения трубы через ванну цинкования – 120 м/мин.
- Температура трубы на входе в ванну цинкования – 430÷440°С.
- Температура в ванне цинкования – 435÷440°С.
- Давление азота для охлаждения оцинкованной трубы и обдува излишнего расплавленного цинкового сплава – 1, 2 атм.
- Температура печи плавления – 690°С.

Разработка технологии доочистки сточных вод машиностроительных предприятий

Смирнов Ю.Ю., Кирсанова Т.В., Хлебникова И.В.

ООО «ЭК «БиоТехПром», 450044, г.Уфа, а/я 295,
тел/факс (347)242-73-33, e-mail: info@water-ufa.ru

Значительный объем загрязненных промышленных сточных вод при-ходится на сточные воды машиностроительных предприятий. Основными источниками образования сточных вод машиностроительных предприятий являются гальванические цеха, травильные отделения, а также ме-ханические и термические цеха.

Рассмотрим эффективность очистки сточных вод машиностроительного предприятия ОАО «Автонормаль». Существующая на предприятии технология очистки сточных вод предусматривала нейтрализацию всех потоков (циан- и хромсодержащие, кислотно-щелочные, маслоэмульсионные) с дальнейшим отделением образовавшихся гидроксидов металлов и частично сорбированных на них органических загрязнений и нефтепродуктов в трехсекционном отстойнике. Совместная очистка маслоэмульсионного и гальванического стоков приводила к тому, что в очищенной сточной воде содержалось повышенное количество ионов тяжелых металлов, процесс обезвоживания образующегося осадка на фильтр-прессах имел низкую эффективность.

По полученным данных технологических изысканий нашими спе-циалистами было предложено разделение гальванических и маслоэмульсионных потоков, а также разработана технология доочистки нейтрализованных сточных вод. Принципиальная технологическая схема представлена на рисунке 1.

Нейтрализованные объединенные гальванические стоки подаются в отстойник 1 со встроенной камерой хлопьеобразования, в которую осуществляется подача флокулянта из растворной емкости 2. Осадок из отстойника обезвоживается на фильтр-прессах 3. Маслоэмульсионный сток поступает в напорный вер-

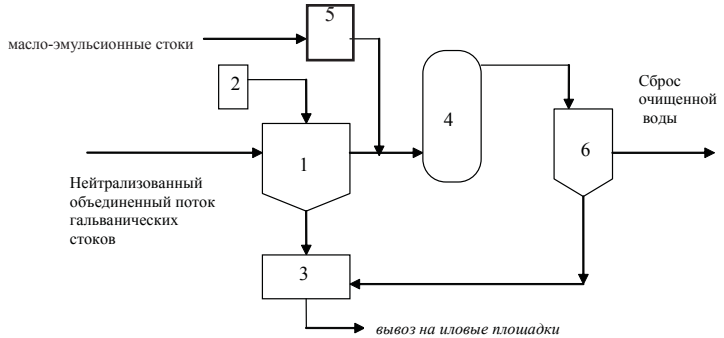


Рисунок 1. Принципиальная технологическая схема доочистки нейтрализованных сточных вод машиностроительных предприятий.
1 – отстойник, 2- емкость флокулянта, 3 - вакуумный фильтр-пресс, 4 – биореактор анаэробный двухступенчатый, 5 – маслоотделитель, 6 - вторичный отстойник

тикальный маслоотделитель 5 и далее, совместно с осветленным стоком из отстойника 1, на биологическую очистку в анаэробный двухступенчатый биореактор. В анаэробном биореакторе происходит глубокая биохимическая деструкция всех органических соединений и, как следствие, снижение концентраций органических примесей. Кроме того, использование биохимической технологии позволяет осуществить доочистку сточных вод от тяжелых металлов, путем перевода их в нерастворимые сульфиды, последнее достигается в результате взаимодействия ионов металлов с биогенным сероводородом - продуктом жизнедеятельности сульфатвосстанавливающих бактерий. Из анаэробных биореакторов вода самотеком поступает во вторичные отстойники 6 для отделения избыточной биопленки. Осадок из вторичного отстойника так-же направляется на обезвоживание на фильтр-прессах 3. Очищенная вода сбрасывается в канализацию.

Разработанная технология характеризуется низкими капитальными затратами, простотой обслуживания и обеспечит по-

сле строительства очистных сооружений достижение требований ПДК на сброс в городскую канализацию (Таблица 1).

Таблица 1. Основные показатели эффективности очистки

Наименование показателя	Концентрация загрязняющих вещеаств, мг/л			ПДК сброса на городские БОС, мг/л
	До нейтрализации	После нейтрализации	После доочистки	
Величина РН	6,4-7,1	8,0-8,9	7,0-7,5	6,5-9,0
Взв.вещества	120-170	40-80	10	300
ХПК	500-800	200-400	15	15
Сульфаты	400-800	400-800	100-150	123
Нитриты	12-36	12-36	0,05	0,1
Цианиды	300-550	0,01	отс	0,01
Железо	140-180	2,5-8,7	0,1	4,95
Хром	45-83	0,01	0,01	0,06
Нефтепродукты	30-550	50-100	0,01	0,01

Равномерность распределения медных покрытий на элементах печатных плат по толщине в зависимости от типа применяемых добавок

Солодкова Л.Н., Космодамианская Л.В., Кравченко Д.В., Ващенко С.В., Одинокова И.В.

РХТУ им.Д.И.Менделееева; ИФХиЭ РАН, Москва; Тел. (499) 978-59-90; 978-61-95; e-mail: gtech@muctr.ru; ludasol1@rambler.ru

Сульфатные электролиты меднения находят широкое применение в производстве многослойных печатных плат (МПП). К медным покрытиям при металлизации МПП предъявляются следующие требования: толщина покрытия на наружных проводниках 25-30 мкм, толщина покрытия в середине отверстия МПП не менее 75-80% от толщины покрытия на внешних проводниках. Это влечет высокие требования к рассеивающей способности (РС) электролитов меднения. В настоящее время для получения блестящих медных покрытий в производстве печатных плат используются сульфатные электролиты с различными органическими добавками: Cupracid Leveller + Cupracid Brightner + Cupracid Correction (Atoteh); Electroposit M40 + Electroposit 1300S (Shipley).

Цель работы – провести сравнительную оценку электролитов меднения по РС, стабильности и пластичности. Составы исследуемых электролитов и условия электролиза приведены в Табл.1. (t 18-25°С, плотность тока 0,5-2,0 А/дм^2; при перемешивании – качание катодной штанги 30 кач/мин, амплитуда 20 мм, плотность тока 1,4-3,5 А/дм^2).

Из этих электролитов качественные покрытия осаждаются с выходом по току 100% в интервале плотностей тока от 0,5-2,0 и 0,5-5 А/дм^2 при перемешивании. РС электролитов (табл.2) измерялась в отсутствии перемешивания при плотностях тока в 2-2,5 раза меньших, чем рабочие плотности тока при нанесении медных покрытий на МПП в ванне.

Табл. 1. Составы электролитов и условия электролиза

№ электролита	1	2	2 (перем.)	3	3 (перем.)
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, г/л	75	60	60	75	75
H_2SO_4, г/л	200	225	220	225	225
Cl^-, мг/л	-	70	70	50	50
Cupracid TP Leveller, мл/л	-	20	20	-	-
Cupracid Brightener, мл/л	-	2	2	-	-
Cupracid Correction, мл/л	-	10	10	-	-
Electroposit M, мл/л	-	-	-	40	40
Electroposit 1300S, мл/л	-	-	-	1,0	1,0

Табл. 2. Зависимость РС электролитов меднения от плотности тока

№ электролита	Плотность тока, А/дм^2	0,5	0,8	1,0	1,5
1	РСт	31,9	28,3	28,5	28,9
2	РСт	72,4	72,5	72,87	78
	РСм	74,8	74,8	74,05	80
3	РСт	76,8	74,15	72,9	74,5
	РСм	75,1	75,3	74,4	75

Предварительными опытами было установлено, что перемешивание, соответствующее заводским условиям, увеличивает предельный диффузионный ток восстановления ионов меди (Cu^{2+}), поэтому снижение плотности тока при измерении РС электролитов меднения пропорционально снижению предельной плотности тока при переходе от электролита с перемешиванием к электролиту без него. способность электролита давать равномерные по толщине покрытия оценивалась по поляризуемости и показателю РС $R_i = \chi(\Delta E/\Delta I)$, рассчитанных из поляризационных кривых, снятых при перемешивании и без него (табл.3).

Табл. 3. Влияние плотности тока на поляризуемость и показатель РС

№ электролита	i_k, А/дм^2	$\Delta E/\Delta I$, В · см^2/А	χ, Ом$^{-1}$ · см$^{-1}$	R_i, см
1	0,5 1,0 1,5 2,0 2,5	2,6 1,0 1,0 1,0 2,4	1,121 1,121 1,121 1,121 1,121	2,915 1,121 1,121 1,121 2,69
2	0,5 1,0 1,5 2,0	29,1 8,485 7,273 12,12	1,15 1,15 1,15 1,15	33,47 9,76 8,36 13,19
2, перем.	0,5 1,0 1,5 2,0 2,5	17,73 8,182 7,273 9,1 9,1	1,15 1,15 1,15 1,15 1,15	20,4 9,41 10,46 10,46 10,46
3	0,5 1,0 1,5 2,0	17 8,5 8,5 12	1,15 1,15 1,15 1,15	19,55 9,78 8,05 13,18
3, перем.	0,5 1,0 1,5 2,0 2,5	13,33 7,4 7,4 7,5 7,5	1,15 1,15 1,15 1,15 1,15	15,33 8,51 8,51 8,63 8,63

Из данных, приведенных в табл.2, видно, что при 1 А/дм2 электролиты обладают примерно одинаковыми РС: РСт 72,8% (эл-т №2) и РСт 72,9% (эл-т №3) и поляризуемостью $(\Delta E/\Delta I)_2$ = 8,485 В*см^2/А (эл-т №2) и $(\Delta E/\Delta I)_3$ = 8,5 В*см^2/А (эл-т №3). Поскольку РС и поляризуемость этих электролитов примерно одинаковы, то можно сравнить распределение меди в электролитах при рабочих плотностях тока (2,5 А/дм^2) по значениям поляризуемости при этой плотности тока. Как видно из табл.3, в эл-те 2 при перемешивании при ik 2,5 А/дм^2 $\Delta E/\Delta I$ = 9,1 В*см^2/А, а в электролите 3 – 7,5 В*см^2/А. Следовательно РСт в электролите 2 несколько выше, а распределение меди более равномерное, чем в эл-те 3.

Использование прибора КОРИАН-3 позволило по специальным программам с использованием циклической вольтамперометрии со стравливанием осадка количественно определять концентрацию добавок в электролите, эффективность их действия и стабильность. Оказалось, что для выхода на оптимальный режим электролита, содержащего добавки Schipley, требуется проработка. По результатам анализа, в процессе электролиза выравнивающая добавка Electroposit M (Schipley) претерпевает электрохимические превращения, т.к. её эффективность при электролизе сначала возрастает в 2 раза и только через 40Ач/л снижается и достигает первоначального содержания. Блескообразователь, вероятно, взаимодействует с выравнивателем и не анализируется до тех пор, пока через 40 А.ч/л эффективность выравнивателя не достигнет первоначального уровня.

Было установлено, что выравниватель обладает высокой стабильностью как в электролите, так и при хранении вне электролита. Концентрация блескообразователя в электролите без электролиза через 15 дней уменьшается почти в 2 раза. Кроме того, длительное хранение блескообразователя вне электролита в течение 2-х лет приводит к падению эффективности его действия в 3 раза.

Анодирование алюминия в щавелевой и сульфоциловой кислотах

Спиридонов Б.А., Юрьев В.А., Косилов А.Т.

Россия, Воронежский государственный технический университет,
394026, Московский пр-т, 14, e-mail: chemvstu@mail.ru,
тел.8 (4732) 55-19-39

Пористый оксид алюминия (ПОА) используют в качестве мембран, двумерных фотонных кристаллов, шаблонов для роста нанотрубок и нанопроволок и т.п. [1]. Для получения ПОА разработано достаточно большое число методов и технологий [2], однако исследования по их совершенствованию непрерывно продолжаются и прежде всего для повышения степени упорядоченности структуры.

В настоящей работе изучены особенности получения ПОА в серной щавелевой и сульфосалициловой кислотах.

Анодирование алюминия осуществляли гальваностатическим методом с помощью потенциостата П-5827М на образцах из алюминиевой фольги (99,95 %) толщиной 50 мкм и вакуумно напыленных слоев Al-Fe, толщиной 0,5 и 7 мкм соответственно в серной, щавелевой и сульфосалициловой кислотах с различной концентрацией. Рабочая поверхность образцов – 1 $см^2$. В качестве электрода сравнения использовали хлорид - серебряный, а вспомогательного – платиновый. Анодную плотность тока варьировали от 5 до 40 $мА/см^2$, а температуру – от 0 до 25 ^{0}С. Структурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе.

Перед проведением анодирования изучали влияние предварительной подготовки поверхности алюминиевой фольги, применяя механическую обработку алмазной пастой, электрополировку в щелочных и фосфорнокислых растворах, а также в 1,25 %-ном растворе HBF_4.

Было установлено, что наиболее эффективным является электрополировка в растворе HBF_4 в сравнении с щелочными и фосфорнокислыми растворами. Однако в дальнейшем электрополировка была полностью заменена на механическую полировку алмазной пастой до зеркального блеска с последующей отмывкой в ацетоне.

При анодировании алюминия в исследуемых кислотах в гальваностатическом режиме были изучены временные зависимости напряжения, которые не противоречат литературным данным. В первый момент времени возникновение барьерного слоя алюминия характеризуется резким повышением напряжения U. Следующее затем нарушение сплошности слоя за счет растворяющего действия электролита приводит к небольшому снижению U. При дальнейшем увеличении времени (τ) электролиза происходит постепенное возрастание U за счет роста пористой части оксидного слоя. Этот участок кривой зависимости U от τ соответствует процессу анодирования. С увеличением толщины оксидной пленки на алюминии возрастает ее электросопротивление, что сопровождается увеличением джоулева тепла и повышением температуры в активной зоне. Электросопротивление быстро возрастает за счет скопления в порах кислрода и образования паров вследствие сильного местного нагрева электролита. Этот механизм формирования ПОА в 20 %-ной H_2SO_4 подтверждается данными электронной микроскопии. В интервале анодной плотности тока ia от 10 до 50 мА/см^2 при комнатной температуре на поверхности алюминия образуются множественные поры, которые имеют в диаметре большие размеры (от 100 до 500 нм), уменьшить которые можно, если вести электролиз при более низких температурах. При 0 ^{O}C средний размер пор уменьшается до 30-50 нм. Однако получить стабильную регулярную структуру ПОА в этих условиях электролиза достаточно сложно и технологически неудобно.

При комнатной температуре стабильные результаты были достигнуты при анодировании в 0,3 М растворе щавелевой кислоты. Наиболее регулярная структура при формировании ПОА

была получена при проведении электролиза в два этапа. На первом этапе анодирование проводили при ia= 10 мА/см^2, затем обрабатывали поверхность образцов смесью CrO_3 и H_3PO_4 при 80 ^{O}C. Второй этап анодирования проводили при ia= 20 мА/см^2 в течение двух часов.

Гальваностатические измерения позволили установить, что скорость анодирования возрастает пропорционально ia . Аналогичная зависимость была установлена при анодировании в сульфосалициловой кислоте (ССК). Размер пор составил 30-50 нм.

Заметным преимуществом анодирования в этой кислоте в сравнении с щавелевой является более высокая скорость образования ПОА, а также проведение электролиза при температуре выше комнатной (до 40 ^{O}C). С увеличением концентрации ССК от 0,5 до 1,0М скорость образования ПОА возрастает в 1,2 %, но при этом увеличивается размер пор. При проведении анодирования в ССК в два этапа также как и в случае с щавелевой существенно возрастает стабильность при формировании ПОА.

Литература

1. Timp G. Nanotechnology / G. Timp . — Springer NewYork, 1998. — 515p.

2. Patermarakis G. Interpretation of the promoting effect of sulphate salt additives on the development of non-uniform pitted porous anodic Al2O3 films in H2SO4 electrolyte by a transport phenomenon analysis theory / G. Patermarakis, K. Moussoutzanis // Corros. Sci. — 2002. — V. 44, P. 1737.

Разработка процесса иммерсионного меднения стали из кислого электролита

Татарников П.А., Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Харламов В.И.

РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., 9, тел/факс (499)-978-61-95, e-mail: semm@online.ru

Медные покрытия, нанесенные на стальные детали, широко применяются в промышленности. Они используются в качестве подслоя в многослойных покрытиях (например, медь-никель-хром), а также эксплуатируются как самостоятельные покрытия, выполняющие защитные, декоративные, антифрикционные, противоискровые функции.

Осаждение медных покрытий на сталь осуществляют гальваническим способом из щелочных комплексных электролитов, которые обеспечивают прочное сцепление покрытий с металлом-основой.

Нанесение медных покрытий на стальные детали может также производиться иммерсионным (бестоковым, контактным) способом. В этом случае, осаждение меди происходит только в результате реакции контактного обмена, протекающей на поверхности стали. В отличие от гальванического способа, при иммерсионном осаждении обеспечивается равномерное распределение металла по поверхности деталей сложного профиля. Применение бестоковых процессов может значительно снизить стоимость промышленного оборудования и уменьшить эксплуатационные расходы. Однако применению таких процессов в промышленности препятствует недостаточное сцепление иммерсионных медных покрытий со сталью осажденных, в соответствии с существующими технологиями.

Исследование кинетики процесса контактного обмена проводилось путем сопоставления парциальных поляризационных кривых восстановления меди и растворения стали со значением бестокового потенциала стального электрода погруженного в исследуемые растворы. Использование такого метода позволяет рассчитать долю площади, занимаемую анодными участками (сталь) или пористость покрытия.

Показано, что в течение 30 мин сопряженная реакция восстановления ионов меди (0,2 моль/л) в сернокислом электролите, протекает на предельном диффузионном токе, что приводит к образованию пористого осадка с высокоразвитой поверхностью и низкой прочностью сцепления с основой. При этом величина бестокового потенциала с§тального электрода в таком растворе за 30 минут практически не изменяется. Рассчитанные значения площади анодных участков по поляризационным кривым при этом потенциале показывают, что пористость таких покрытий даже после длительной выдержке в растворе может составлять около 50%.

Очевидно, что сцепление иммерсионных покрытий с металлом–основой будет зависеть от соотношения скорости образования зародышей металлической фазы в первые моменты времени и кинетики их роста. В этом случае необходимо снизить ток контактного обмена, а именно изменить кинетику восстановления ионов меди таким образом, чтобы формирование иммерсионного покрытия в момент погружения стального электрода в раствор не лимитировалось диффузионными ограничениями. Кроме того, условия проведения процесса должны быть подобранны таким образом, чтобы подавить развитие кристаллической шероховатости осадка.

При введении в раствор АПАВ из ряда сульфопропилированных полиалкоксилированных нафтолов происходит ингибирование как анодной, так и катодной реакции процесса контактного обмена. Формирующиеся иммерсионные покрытия были гладкими и компактными, однако не обладали достаточным сцеплением с основой. Данные поляризационных измерений показали, что, несмотря на наличие в растворе АПАВ в первый момент времени медь попрежнему осаждается с диффузионным контролем. Однако в отличие от первого случая, бестоковый потенциал с течением времени смещается в область менее отрицательных значений потенциалов.

В технической литературе имеются сведения, что введение хлорид-ионов в растворы серной кислоты может привести к су-

щественному ингибированию процесса растворения стали в области ее активного состояния. Установлено, что при введении хлорид-иона в раствор серной кислоты происходит ингибирование процесса растворения стали. Совместное присутствие в растворе хлорид-иона и АПАВ усиливает торможение процесса ионизации железа.

В присутствии добавок восстановление меди происходит в условиях смешанной кинетики. Кроме того, бестоковый потенциал стального электрода быстро смещается в область положительных потенциалов и диффузионная составляющая общего перенапряжения снижается. В этом случае доля анодной поверхности и ток контактного обмена, также быстро снижаются. В этих условиях формируются гладкие, компактные иммерсионные медные покрытия, обладающие сцеплением со сталью удовлетворяющим требованиям ГОСТ 9.302-88.

Установлено что, перемешивание раствора, не приводит к увеличе-нию скорости осаждения меди, что подтверждает предположение о кинети-ческом контроле катодной реакции восстановления меди в этом растворе.

Таким образом, для получения иммерсионных медных покрытий на стали рекомендованы следующие составы электролитов:

- для нанесения адгезионного подслоя (г/л): $CuSO_4*5H_2O$ - 50; H2SO4 - 80; NaCl - 15; АПАВ - 15; время обработки 2-5 минут.

- для получения самостоятельных покрытий толщиной до 1,5-2 мкм (г/л): $CuSO_4*5H_2O$ - 200; H_2SO_4 - 80; NaCl - 15; АПАВ - 15; время обработки не более 15 минут.

Обработка стальных деталей может проводиться, на подвесках или насыпью во вращательных установках, при температуре 15 - 25 °С.

Процесс нанесения сплава медь-олово на стальную бортовую проволоку иммерсионным способом

Татарников П. А., Григорян Н. С., Смирнов К. Н., Харламов В. И.

РХТУ им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., 9, тел/факс (499)-978-61-95, e-mail: semm@online.ru

Стальная проволока является армирующим элементом автомобильной шины. Для обеспечения прочного сцепления стали с резиной, на нее наносят тонкое гальваническое покрытие сплавом медь-цинк или медь-цинк-кобальт (никель, олово). В последнее время появилась возможность замены таких покрытий (для бортовой проволоки) на сплав медь-олово, который может быть получен на стали более простым – иммерсионным (контактным) способом.

Н-методом установлено, что для надежного сцепления бортовой проволоки с резиной толщина бронзового иммерсионного покрытия должна составлять от 0,05 до 0,5 мкм при этом в сплаве должно содержаться от 0,5 до 6% олова в зависимости от диаметра проволоки и условий эксплуатации автомобильных шин.

Известные растворы для контактного нанесения сплава медь-олово содержат в своем составе сернокислые соли меди, олова, серную кислоту, и позволяют получать на стали покрытия сплавом Cu - Sn, содержащие до 17% олова.

Основными недостатками таких электролитов являются их низкая химическая стабильность, связанная с быстрым окислением и гидролизом солей олова, а также неудовлетворительное сцепление иммерсионного по-крытия со стальной основой.

Целью данной работы был выбор эффективного антиоксиданта, по-давляющего реакцию окисления двухвалентного олова, подбор состава раствора и условий проведения процесса, позволяющих получать иммерсионные бронзовые покрытия, отвечающие требованиям при производстве бортовой шинной проволоки.

С этой целью было подобрано ароматическое соединение (А-1), препятствующее окислению олова в растворе, содержащем Cu^{2+}- 7 г/л, Fe^{2+}/Fe^{3+} до 20г/л, Sn^{2+} - 0,15-5,5г/л, и позволяющего значительно увеличить срок его эксплуатации.

Для улучшения компактности иммерсионного бронзового покрытия и увеличении прочности его сцепления со сталью рекомендовано введение в раствор поверхностно-активного вещества неионогенного типа (НПАВ).

Хронопотенциометрическими измерениями установлено, что контактное восстановление сплава медь-олово на стали, протекает в области потенциалов от -0.1 до 0,1 В. На суммарной поляризационной кривой восстановления сплава в этой области потенциалов наблюдается предельный ток, величина которого линейно возрастает с увеличением скорости перемешивания раствора. Кроме того, с увеличением скорости перемешивания раствора содержание олова в сплаве снижается, а скорость восстановления меди увеличивается.

Для нанесения на бортовую шинную проволоку иммерсионного по-крытия сплавом медь-олово был разработан следующий состав раствора г/л: $CuSO_4*5H_2O$ – 25, $SnSO_4$ – 0,25-0,5; H_2SO_4 - 80; НПАВ – 2; А-1 – 5.

Установлено, что для скоростного нанесения на проволоку (за 10 сек) сплава медь-олово заданного состава и толщины необходимо, чтобы линейная скорость протяжки проволоки в ванне составляла 0,75 – 2 м/с.

Материалы, технология и оборудование для нанесения гальванических покрытий

Терешкин В.А.

СПбЦ «ЭЛМА», 194044, Санкт-Петербург, ул. Чугунная, 20
Тел.: (812) 541 9106, факс: (812) 320 2957, e-mail: info@elmaru.com

Особое место в производстве нанесения покрытий занимают технологии, используемые при металлизации печатных плат, микросборок и пластмасс. Их отличает от традиционных гальванических производств, в первую очередь, необходимость проведения так называемой предварительной металлизации, заключающейся в нанесении электропроводного слоя только на неметаллические участки изделий. Ранее для этих целей использовался только процесс химического меднения. В настоящее время широко применяются процессы прямой металлизации, позволяющие создать токопроводящий слой на непроводящем материале, исключив из производства стадию химического меднения. Отечественный вариант технологии прямой металлизации - процесс ПМ 300, обеспеченный серийным выпуском всего комплекса необходимых химических материалов. При выполнении процесса очиститель ПМ 301 и кондиционер ПМ 302 подготавливают поверхность меди и диэлектрических стенок отверстий и создают условия для наилучшего осаждения проводящего слоя при выполнении последующей металлизации. Специальный оловянно-палладиевый состав ПМ 304 эффективно сорбируется на стенках отверстий, образуя необходимое количество активных центров проводящего слоя. В ускорителе ПМ 305 завершается формирование проводящего слоя, непосредственно по которому затем гальванически осаждается медь. Применение процесса прямой металлизации взамен химического меднения позволяет отказаться от использования формальдегида (канцероген) и сильных комплексообразователей (затрудняют обработку стоков), уменьшить слив растворов, содержащих медь, и сократить время процесса.

Процесс обеспечивает возможность обработки пластмасс, стеклопластиков, полиимидов, различных оснований для СВЧ-плат и т.д.

Придание функциональных свойств покрытию происходит при осуществлении последующих процессов гальванической металлизации.

Гальваническое меднение используется для формирования токоведущего слоя печатных плат и микросборок, определяющего их эксплуатационные свойства, такие как устойчивость к термическим нагрузкам, циклическому изменению температур, ремонтопригодности. Для реализации этих требований процесс должен обеспечивать осаждение высоко пластичной меди и ее равномерное распределение. Процесс гальванического меднения ПлатаМет 600 отвечает этим требованиям благодаря тому, что на всех стадиях процесса используются растворы и электролиты, позволяющие эффективно обрабатывать как поверхность, так и отверстия малого диаметра. Собственно гальваническое меднение при этом осуществляется в сернокислом электролите с добавкой ПлатаМет 604. Пластичность медного осадка, полученного с ее применением, превосходит показатели, получаемые при использовании импортных аналогов.

Покрытия оловом или сплавом олово-свинец при производстве печатных плат в настоящее время в основном используются в качестве временных удаляемых металлорезистов. Их назначение – защитить проводники при травлении. Поэтому основные требования к процессам их нанесения состоят в том, чтобы обеспечить максимально равномерное распределение по поверхности и иметь минимальную пористость при малой толщине. Это достигается при использовании электролитов со специальными добавками. К таким добавкам относится добавка БОС для нанесения сплава из борфторатного электролита и БОС-1 для осаждения олова из сернокислого электролита.

Одним из перспективных направлений в нанесении финишных покрытий на печатные платы стала технология нанесения двухслойного гальванического покрытия никель-серебро. Новый процесс Элнис 220 обеспечивает создание компланарного покрытия, выполняющего одновременно функции как травильного металлорезиста, так и защитного финишного покрытия. Технология экономична, т.к. исключает затраты на выполнение операций по нанесению и удалению травильного металлорезиста.

Значительное влияние на качество нанесения покрытий оказывают конструктивные особенности оборудования, в которых осуществляется процесс. В отличие от большинства производителей оборудование, производимое СПбЦ «ЭЛМА», учитывает потребности не только серийных, но также мелкосерийных и опытных производств. Линии для выполнения химических и электрохимических процессов под общим названием «Элгамет» исполнены в автоматическом и полуавтоматическом варианте. В полуавтоматическом варианте применяется ручной способ перемещения заготовок по ваннам. Контроль и поддержание всех технологических параметров в ваннах – автоматический. Все необходимые значения технологических параметров устанавливаются оператором на панели устройства управления. В автоматических линиях «Элгамет» перемещение заготовок и поддержание всех технологических параметров выполняются автоматически. Система управления линий построена на базе программируемого логического контроллера и позволяет гибко менять время экспозиции в каждой ванне, автоматически устанавливать ток на каждую стороны заготовки в соответствии с введенным оператором значением площади металлизации, интегрировать суммарное количество ампер/часов по каждой ванне, суммарную площадь обработанных заготовок как по виду плат, так и по количеству, обеспечивает обработку различных аварийных ситуаций.

Электролиз без использования мембран как альтернатива мембранному в гальваническом производстве

Тураев Д.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, 9, тел. (499) 978-56-51,
E-mail: membr_electr@mail.ru, membraneelectrolysis@yandex.ru
http://membraneelectrolysis.narod.ru/index.html

Методом мембранного электролиза можно регенерировать разнообразные по составу растворы и электролиты, а также обезвреживать промывную воду в ваннах улавливания. Однако в некоторых, далеко не единичных, случаях можно с успехом обрабатывать электролизом без мембран ряд растворов. В этом случае происходит существенная экономия средств. Нет необходимости приобретать дорогостоящую мембрану, недешевую установку для проведения мембранного электролиза, дорогие нерастворимые аноды из дефицитных (титан) или "закрытых" (ниобий и тантал) материалов "оборонного" характера с напылением из драгоценного металла (платина), сложные и дорогие инструкции по эксплуатации и такие же "весомые" источники питания. На двух примерах – извлечение никеля из отработанного уксуснокислого раствора химического никелирования [1] и удаление цинка и цианид-ионов из ванны улавливания для цианистого цинкования – покажем возможности электролиза без мембран.

1. Электролиз бывшего в употреблении уксуснокислого раствора химического никелирования.

Состав бывшего в употреблении уксуснокислого раствора химического никелирования до электролиза, г/л (моль/л): Ni^{2+} 7,39 (0,125), $H_2PO_2^-$ 19,2 (0,295), HPO_3^{2-} 15,1 (0,188), pH = 2,75. Параметры электролиза: $V_{нач.}$ = 0,33 л, $S_{кат., раб. Cu}$ = 34 см^2, $S_{ан. PbO2/Ti, раб.}$ = 19,5 см^2, I=1,0 А, $U_{яч.}$ = 6,0-6,5 В, pH раствора корректировали $NaHCO_3$.

В процессе электролиза на катоде происходит восстановление Ni^{2+} до Ni^0, а H_3O^+ до H_2. На PbO_2/Ti аноде основная реакция – окисление H_2O. Возможен процесс окисления $H_2PO_2^-$ до $H_2PO_3^-$ и, далее, до $H_2PO_4^-$, т.к.:

$H_2PO_2^- + H_2O = H_2PO_3^- + 2H^+ + 2e^- = E^o_{H^3PO^3/H^3PO^2}$ -0,50 В [2](1),

$H_2PO_3^- + H_2O = H_2PO_4^- + 2H^+ + 2e^- = E^o_{H^3PO^4/H^3PO^3}$-0,276 В [2](2).

На PbO_2, как на материале, обладающим высоким перенапряжением выделения O_2, возможен процесс окисления CH_3COOH:

$CH_3COOH + 2H_2O = 2CO_2 + 8H+ + 8e^-$ (3).

Состав раствора после электролиза, г/л (моль/л): Ni^{2+} 0,41 (0,00698), $H_2PO_2^-$ 2,6 (0,04), HPO_3^{2-} 20,5 (0,257), $H_2PO_4^-$ 10,6 (0,11). Обнаружение соединений P(+5) подтверждает возможность окисления $H_2PO_2^-$ и HPO_3^{2-} на аноде PbO_2/Ti до соединений H_3PO_4.

За время проведения эксперимента (27 часов) не обнаружено какого-либо разрушения или шламообразования PbO_2/Ti анода. Содержание Ni^{2+} в растворе снижено на 94,5%.

2. Электролиз раствора ванны улавливания для операции цинкования в цианистом электролите.

Состав промывной воды ванны улавливания, служащей для промывки деталей после операции цинкования в цианистом электролите, г/л (моль/л): Zn(II) 2,33 (0,0356), NaOH 4,15 (0,104), NaCN 5,61 (0,114), pH =12,55, $V_{нач.}$ = 0,33 л. Параметры электролиза: $S_{кат., Cu}$ = 24 см^2, $S_{ан. PbO2/Ti, раб.}$ = 19,5 см^2, I=0,25 и 0,5 А, $U_{яч.}$ = 4,5-8,0 В, pH раствора корректировали NaOH.

При электролизе растворов и электролитов, содержащих комплексные цианистые соединения Zn(II), без использования мембраны или диафрагмы на катоде протекают реакции восстановления соединений цинка до металла и выделение водорода. На нерастворимом аноде протекает процесс окисления CN^- и OH^-:

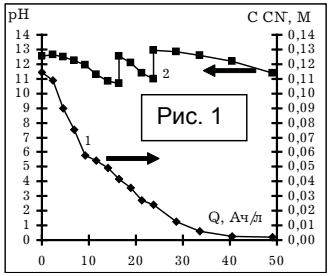
$CN^- + 2OH^- - 2e^- = CNO^- + H_2O = E^o_{CNO-/CN-}$ -0,76 В [2] (4),

$4OH^- - 4e^- = 2H_2O + O_2 = E^o_{O^2/OH-}$ +0,401 В [2] (5).

CNO^- окисляются дальше:

$2CNO^- + 12OH^- - 10e^- = 2CO_3^{2-} + N_2 + 6H_2O$ (6).

Результаты электролиза представлены на рис 1 и 2.



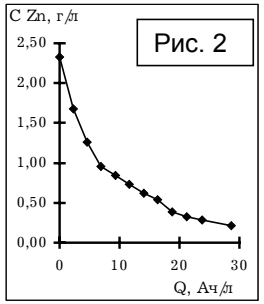


Рис. 1. Зависимость концентрации CN^- и pH раствора ванны улавливания от количества пропущенного электричества. 1 – концентрация CN^-, 2 – pH раствора. pH раствора корректировалось NaOH

Рис. 2. Зависимость концентрации Zn(II) в растворе ванны улавливания от количества пропущенного электричества

В процессе электролиза (42 ч) не обнаружено какого-либо разрушения анодного материала PbO_2/Ti.

Литература

1. Тураев Д.Ю. Извлечение катионов никеля из раствора химического никелирования электрохимическим методом. Научно-практическая конференция "Инновационные технологии в промышленности Уральского региона". Сб. тезисов докладов. 5-7 ноября 2008 г., Екатеринбург, центр международной торговли, РХТУ им. Д.И. Менделеева, стр. 81-83.

2. И.Т. Гороновский, Ю.П. Назаренко, Е.Ф. Некряч. Краткий справочник по химии. — Киев.: "Наукова думка", 1987, 829 с.

Методы мембранного электролиза в гальванотехнической практике

Тураев Д.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская площадь, 9, тел. (499) 978-56-51,
E-mail: membr_electr@mail.ru, membraneelectrolysis@yandex.ru
http://membraneelectrolysis.narod.ru/index.html

В гальваническом производстве в процессе его совершенствования, а также и по экологическим соображениям часто возникает необходимость замены существующих растворов и электролитов на менее токсичные и более безопасные в обращении. Однако, состав новых разработанных растворов и электролитов зачастую известен не полностью, растворы и электролиты не всегда стабильны при длительной эксплуатации, а покрытия, получаемые с помощью них, должны еще успешно пройти многолетние всесторонние испытания в промышленных условиях. В то же время продолжение эксплуатации имеющихся растворов и электролитов требует наличия соответствующих очистных сооружений. Интенсивное производство приводит к образованию большого объема сточных вод, которые поступают на очистные сооружения. Для снижения нагрузки нужно увеличить срок эксплуатации имеющихся растворов за счет их регенерации и уменьшить поступление компонентов растворов и электролитов в промывные воды путем их своевременного удаления из соответствующих сборников (ванн улавливания).

Среди множества различных способов и методов обработки растворов и электролитов можно выделить мембранный электролиз. Этот метод позволяет обрабатывать растворы и электролиты с концентрацией растворенных веществ от десятых долей г/л до сотен г/л и практически не требует каких-либо дополнительных существенных количеств химикатов.

Основные методы мембранного электролиза изложены в [1]. Сочетая предложенные способы можно регенерировать практически любой раствор или электролит и существенно уменьшить концентрацию токсичных компонентов в промывной воде.

При проведении мембранного электролиза необходимо обратить особое внимание на химическую стойкость мембраны и электродных материалов. Недостаточная стойкость анодного материала не позволяет в полной мере осуществить регенерацию растворов и электролитов (растворы осветления на основе хромовой, азотной и серной кислоты) для восстановления работоспособности которых необходим физический контакт с анодным материалом для осуществления реакции окисления трехвалентного хрома в шестивалентный. Появление новых устойчивых анодных материалов позволяет регенерировать эти растворы, а также ряд кислых растворов, содержащих одновременно нитрат- и фторид-ионы [2-3], в которых аноды из платинированного титана или ниобия нестойки. В этом случае становится возможной не только дальнейшая эксплуатация данных растворов, но и ввод в эксплуатацию новых ванн с подобными растворами и электролитами. Новый анодный материал можно использовать и для обработки промывной воды ванны улавливания. Высокая химическая стойкость позволяет длительно использовать анодный материал в анодном пространстве, где накапливается смесь кислот – азотной, хромовой серной и плавиковой. Анодный материал длительно работает в подобных растворах при высокой плотности тока – до 8-15 А/дм^2.

Разрушение анодных материалов связано с недостаточной селективностью ионообменных мембран. Даже защита свинцового анода несколькими мембранами не решает проблемы его устойчивости. Внедрение нового химически стойкого анодного материала [4] позволяет не использовать дорогостоящий платинированный титан и ионообменные мембраны вообще – т.е. извлекать никель прямым электролизом, попутно окисляя гипофосфит-, фосфит-анионы до кислых фосфатов и разрушая лиганд - уксусную кислоту до углекислого газа и воды. Также без использования мембран благодаря новому анодному материалу можно обрабатывать растворы и электролиты, содержащие цианид-ионы и их комплексные соединения с медью, цинком, кадмием и др. катионами металлов.

Литература

1. Д.Ю. Тураев. Основные приемы проведения регенерации, рекуперации и утилизации растворов и электролитов гальванического производства методом мембранного электролиза. МКХТ-07 ''Успехи в химии и химической технологии.'' Тез. докл. Том XXI. № 9. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2007., с. 53-57.

2. Д.Ю. Тураев. Излечение катионов тяжелых металлов из кислых растворов методом мембранного электролиза. Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России, 2008, №3, стр. 59-64.

3. Тураев Д.Ю. Исследование устойчивости нерастворимого анода в растворе, содержащем хромовый ангидрид, азотную, серную кислоту и фторид натрия. 5-я Международная конференция "Покрытия и обработка поверхности" Сб. тезисов докладов. 9-11 апреля 2008 г, Москва, конгресс-центр ЦМТ, стр. 133-136.

4. Тураев Д.Ю. Извлечение катионов никеля из раствора химического никелирования электрохимическим методом. Научно-практическая конференция "Инновационные технологии в промышленности Уральского региона". Сб. тезисов докладов. 5-7 ноября 2008 г., Екатеринбург, центр международной торговли, РХТУ им. Д.И. Менделеева, стр. 81-83.

Физико-механические свойства электролитической меди, осажденной импульсным реверсным током

Хмелев А.В., Головушкина Л.В., Федорова Е.А.

ОАО «Горьковский завод аппаратуры связи им. А.С. Попова», г. Нижний Новгород, Россия, ул. Интернациональная, 100. телефон: (831)246-04-13, e-mail - gzas-czl@sinn.ru

Использование блескообразователей и поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет получать блестящие мелкокристаллические покрытия, но свойства этих покрытий во многих отношениях оказываются хуже, чем у электролитической меди, полученной без ПАВ. Одним из наиболее перспективных направлений, позволяющих в широких пределах варьировать физико-механические свойства электролитических осадков без использования ПАВ, является нестационарный электролиз.

Электроосаждение меди производилось из сернокислых электролитов: 1) $CuSO_4$ – 150 г/л, H_2SO_4 – 150 г/л, NaCl – 0,08 г/л, C_2H_5OH – 40 г/л – для постоянного тока ($j = 1 \div 6$ А/дм^2); 2) $CuSO_4$ – 250 г/л, H_2SO_4 – 60 г/л, C_2H_5OH – 10 г/л – для импульсного реверсного тока ($j_К = 1 \div 6$ А/дм^2, $j_К/j_А = 2$, $\tau_К = 20$ мс, $\tau_А = 1$ мс). Время осаждения 60 минут. С целью изучения влияния температуры на процесс электрокристаллизации меди были получены гальванические осадки при 18 и 30 °С.

Исследование микротвердости (HV) и предела прочности (σ) образцов, полученных при стационарных и нестационарных условиях электролиза, позволило установить, что повышение j и $j_К$ от 1 до 6 А/дм^2 сопровождалось увеличением исследуемых параметров: 1) HV = 950÷1210 МПа (стационарный электролиз) и HV = 1000÷1340 МПа (нестационарный электролиз); 2) σ = 290÷360 МПа (стационарный электролиз) и σ = 320÷410 МПа (нестационарный электролиз). При повышение температуры электролита с 18 до 30°С наблюдалось уменьшение исследуемых параметров.

Изучение пластичности ($\Delta l/l$) медных осадков велось в зависимости от толщины покрытия. Удалось установить, что при увеличении толщины покрытия, пластичность медных осадков увеличивалась.

Во всех проведенных экспериментах, результаты полученные на импульсном реверсном токе оказались выше, чем при постоянном. Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что использование импульсных реверсных токов благоприятно влияет на физико-механические свойства (микротвердость, предел прочности и пластичность) электролитической меди.

Увеличение износостойкости рабочего канала твердосплавных волок диаметром менее 2 мм

Хухарева Н.Н., Сироткин С.Н.

ООО НТЦ "Трубметпром", г. Челябинск, ул. Танкистов, 189-Б
тел. (351)771-25-01, тел./факс (351)771-39-36
e-mail: Ntctrubmetprom@mail.ru

В задачу улучшения эксплуатационных свойств твердосплавных волок входил выбор способов подготовки поверхности волок и приемов нанесения нитрид-титанового покрытия методом конденсации с катодно-ионной бомбардировкой в вакууме (КИБ). Основным критерием при оценке качества очистки служила адгезия покрытия, связанная напрямую с дальнейшей его эксплуатационной стойкостью.

Прочность сцепления покрытий в значительной мере зависит от состояния поверхности основы. Лучшая износостойкость образцов с напыленным вакуумным покрытием после химической обработки в растворе неорганических кислот, возможно, объясняется не только отсутствием макродефектов и образующихся при шлифовании субмикротрещин, но и более однородным напряженным состоянием и более высоким классом чистоты поверхностного слоя инструмента. Кроме того, при химической обработке выявляются скрытые дефекты, образовавшиеся при механической обработке. Для проведения операции химического активирования поверхности твердого сплава были разработаны составы на основе азотно-плавикового водного раствора с добавлением перекиси водорода и поверхностно-активного вещества [А.с. № 1345673].

Эффективность предложенного способа подготовки поверхности перед напылением проверяли в сопоставлении со стандартной заводской технологией, предусматривающей ультразвуковую мойку горячей водой с техническим моющим средством "Лабомид". При сравнении оказалось, что из 200 готовых к напылению покрытия волок только в 175 волоках не были обнаружены дефекты от механической шлифовки, т. е. благодаря химическому активированию вскрыты дефекты, по крайней мере у 12 % волок.

В ходе работы была впервые решена техническая проблема нанесения износостойких вакуумно-плазменных покрытий на внутренний канал волоки диаметром 0,6÷2,0 мм, когда длина канала значительно больше его диаметра. Для устранения экранирующего эффекта было создано устройство, основанное на изменении траектории пучка осаждаемых ионов с помощью попеременной подачи электрического потенциала на основную и вспомогательную подложки с разной продолжительностью цикла и скважностью.

Были выявлены факторы, влияющие на адгезию вакуумного покрытия, связанные как со способом химической подготовки поверхности перед напылением, так и физическими параметрами процесса его нанесения.

Испытанию была подвергнута партия волок из сплава ВК-6 с диаметром внутреннего канала менее 2,5 мм, причем одна часть из них испытало подготовку поверхности по обычной ультразвуковой технологии, а другая подверглась химической активации в вышеупомянутом растворе. Заготовки диаметром 2,80 и 3,20 мм волочили за 12 переходов до диаметра 0,99 мм в одинарных волоках со смазкой в виде водно-мыльной эмульсии при скорости 500 м/мин и суммарном обжатии - 87,2 %.

В результате опытов установлено, что наилучшая равномерность и толщина (5-7 мкм) покрытия достигаются при определенных физических условиях проведения вакуумного напыления.

Контроль равномерности толщины покрытия внутри узкого длинного канала, каковым является отверстие волок столь малых диаметров, осуществлялся с помощью специального способа (А.с. № 1800311).

Сравнительные данные о стойкости волок с различными способами обработки и режимами нанесения покрытия приведены в таблице.

Коэффициент увеличения стойкости волок из сплава ВК6, подвергнутых перед нанесением покрытия из нитрида титана химическому активированию*												
τ, с	I, А	γ_U	Диаметр волок, мм									
			0,99	1,13	1,25	1,38	1,52	1,68	1,86	2,05	2,26	2,5
6	90÷95	2,5÷2,8	0,11	0,65	-	-	-	-	-	-	-	-
6	90÷95	2,0÷3,0	0,40	0,52	-	-	-	-	-	-	-	-
6	110	2,0÷2,2	0,39	0,95	-	-	-	-	-	-	-	-
6	85	2,0	2,95	3,37	3,28	-	-	-	2,47	2,66	-	-
6	85	2,08	2,4	2,30	-	3,12	3,12	3,12	-	2,28	2,47	-
6	110	2,08	0,84	0,80	1,01	1,01	1,01	-	-	-	-	-
6	90	2,27	2,18	-	1,70	1,85	1,60	-	2,00	2,10	2,30	-
3	90	2,04	2,17	3,20	2,70	2,60	1,70	-	2,20	1,80	2,40	1,80
3	95	1,58	3,05	3,00	2,40	2,30	1,90	2,50	2,00	1,70	1,80	-
**	95	1,58	1,57	1,80	-	1,75	1,80	1,50	1,80	1,60	1,70	-

* - время (τ) обработки химическим активированием; I – ток дуги; γ_U – соотношение напряжений на основной и вспомогательной подложках.

** - Без химического активирования.

«–» - нет повышения

В оптимальных вариантах упрочнения волок путем предложенной технологии подготовки поверхности и нанесения покрытия их стойкость возрастает более чем вдвое, тогда как без химического активирования максимум на 80%. При нарушении баланса величины напряжения на основной и вспомогательной подложках ($\gamma_U > 2$) или превышении тока дуги свыше 100А стойкость волок не увеличивается. Наилучшим и устойчивым признан режим напыления с параметрами: $\tau = 6$ с; $I = 85$А; $\gamma_U = 2{,}0$. В сочетании с химическим активированием в азотно-плавиковом растворе с добавкой перекиси водорода и поверхностно-активного вещества он дает увеличение стойкости на волоках от 2,28 до 3,37 раза.

Влияние температуры на электрохимическое поведение меди в растворах солей висмута

Щербинина О.Н., Медведева Н.Г., Попова С.С.

Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета
г. Энгельс, пл. Свободы 17
E-mail: tep@techn.sstu.ru. Факс (8453)96-35-53

С момента открытия явления высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) соединения системы Bi-Sr-Ca-Cu-O привлекают пристальное внимание исследователей. Получение висмутсодержащих ВТСП – плёнок является весьма сложной задачей из-за высоких температур синтеза из оксидов, высокой структурной чувствительности ВТСП и других особенностей. При этом обязательной является стадия отжига [1]. Как правило, температура синтеза или/и отжига близка к 1300 К. Применение столь высоких температур рождает множество технологических проблем. В этой связи разработка новых электрохимических технологий получения пленок ВТСП актуальной. Весьма перспективным с точки зрения контролируемого получения металлических композиций со структурой и свойствами ВТСП является электрохимический метод катодного внедрения [2].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния температуры на кинетику электрохимического внедрения висмута в медный электрод в 0,4моль/л растворе $Bi(NO_3)_3$ поляризацию осуществляли при постоянном потенциале -0,45В (относительно водного хлорсеребряного электрода сравнения). Рабочий электрод готовили в виде пластины площадью 1,5см^2 и толщиной 0,1 см из меди (99,99%). Время поляризации составляло 45 мин. Соль предварительно подвергалась перекристаллизации. Раствор готовили на бидистиллированной воде. Для поляризации использовали потенциостат П-5848 в комплекте с самопишущим потенциометром КСП-4 или осциллографом. Температура про-

цесса варьировалась в интервале от 25 до 50^0C с шагом 5^0C. Для поддержания постоянной температуры использовался ультратермостат U-10.

С целью определения диффузионно-кинетических параметров формирующегося в условиях эксперимента CuBi электрода, начальные участки потенциостатических i,t-кривых, отвечающих стадии образования твердого раствора внедряющихся атомов кальция в структуру медного электрода, перестраивали в координатах i-$\sqrt{t}$ и i-$1/\sqrt{t}$ [3]. Величины произведения концентрации C_{Bi} внедряющихся атомов висмута на их коэффициент диффузии D_{Bi} в степени 1/2 в исследованном интервале температур рассчитывали согласно уравнению

$$k_b=\Delta i/\Delta(1/\sqrt{t})=zF/\sqrt{\pi}*C_{Bi}\sqrt{D_{Bi}} \quad (1)$$

Максимальное значение $C_{Bi}\sqrt{D_{Bi}}$ получено для температуры 30 и 50˚C и составляет $0{,}0492*10^{-7}$ моль* $см^{-2}*с^{-1/2}$. Наиболее стабильная фаза, как показали измерения бестокового потенциала, образуется при температуре 25˚C.

Экстраполяция зависимостей i-$\sqrt{t}$ на ось i дает возможность определить величину плотности тока в момент включения поляризации i(0), которая характеризует скорость самого акта электрохимического внедрения [2]

$$xBi^{3+}+3xe^- + Cu \leftrightarrow Bi_xCu, \quad (2)$$

и оценить количество внедрившихся атомов висмута согласно зависимости lgi – t по уравнению [4]

$$\Gamma_{CuBi}=i(0)/nF(\Delta i/\Delta t). \quad (3)$$

Проведенные исследования показали принципиальную возможность электрохимического модифицирования поверхности медного электрода висмутом из водного раствора соответствующей соли методом электрохимического катодного внедрения. Зависимость константы внедрения и соответственно величины C$\sqrt{D}$ от температуры не имеют однозначного хода. Излом на аррениусовских зависимостях lgk_B – 1/T и lgi – 1/T может быть связан с изменением состава образующейся на электроде фазы и, как следствие, с изменением коэффициента диффузии внедрившегося висмута через эту фазу как в результате изменения концентрации атомов висмута, так и изменения параметров кристаллической решетки фазы нового стехиометрического состава. Так как замедленной стадией суммарного процесса на начальном этапе поляризации является кристаллизационно-химическая стадия.

Табл. Диффузионно-кинетические характеристики медного электрода при разных температурах катодной обработки в 0,4 н растворе $Bi(N0_3)_3$ в ДМФ

Температура °C	25	30	35	40	45	50
Константа внедрения k_B, $мА{\cdot}см^{-2}{\cdot}с^{-1/2}$	0,067	0,0805	0,059	0,045	0,069	0,0805
Произведение концентрации C_{Ca} на коэффициент диффузии атомов висмута в Cu в степени 1/2 $C_{Ca}\sqrt{D_{Ca}}10^7$ $моль{\cdot}см^{-2}{\cdot}с^{-1/2}$	0,0409	0,0492	0,036	0,0275	0,0421	0,0492
Плотность тока в момент включения i(0), $мА/см^2$	0,138	0,1	0,12	0,145	0,13	0,11
Количество внедрившихся атомов висмута в Cu Γ_{BiCu}, $моль{\cdot}см^{-2}$	0,0006	0,00024	0,0001943	0,000411	0,000211	0,00023
Коэффициент диффузии висмута в Cu $D_{BiCu}{\cdot}10^{15}$, $см^2{\cdot}с^{-1}$	0,99	1,43	0,77	0,45	1,05	1,43

Табл. Диффузионно-кинетические характеристики висмут-медного электрода модифицированный кальцием из апротонного раствора соответствующей соли концентрации 0,027М и потенциале -2,6В

Температура °С	25	30	35	40	45	50
Константа внедрения $k_в$,мА·см$^{-2}$·с$^{-1/2}$	8,971	12,25	3,721	5,79	2,31	5,69
Произведение концентрации C_{Ca} на коэффициент диффузии атомов висмута в Cu в степени 1/2 $C_{Ca}\sqrt{D_{Ca}}10^7$ моль·см$^{-2}$·с$^{-1/2}$	8,24	11,25	3,42	5,32	2,12	5,22
Плотность тока в момент включения i(0), мА/см^2	21,5	23	19	25	21	22,3
Количество внедрившихся атомов висмута в Cu $Г_{BiCu}$, моль·см$^{-2}$						
Коэффициент диффузии висмута в Cu $D_{BiCu}\cdot10^{15}$, см^2·с$^{-1}$	93138	173611	16044,4	38823,6	6165,2	37377,8

Литература

1. Головашкин А.И.//Ж. Всесоюзного хим. о-ва им. Д.И. Менделеева.1989. Т.34, № 4. С.481.

2. Кабанов Б.Н., Киселева И.Г., Астахов И.И. // Электрохимия. 1972. Т.9, №7. С. 955.

3. Вагнер К. Термодинамика сплавов. — М.: Металлургиздат, 1957. — 524с.

4. Попова С.С. Методы исследования кинетики электрохимических процессов. Саратов: СПИ, 1991, 64 с.

Функциональные возможности магнитодинамического метода толщинометрии покрытий

Лухвич А.А., Лукьянов А.Л., Полоневич А.А.

ГНУ Институт прикладной физики НАН Беларуси
Республика Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Академическая, 16,
Тел./факс +375 17 284 23 07, e-mail lab1@iaph.bas-net.by

Нанесение покрытий является широко распространенным элементом технологии практически во всех областях промышленного производства. Контроль толщины и равномерность нанесения покрытий готовых изделий, как и технология нанесения, в настоящее время обеспечивается методами и приборами, основанными на разных физических принципах измерений. Практически необходимо обеспечить диапазон измерений от долей микрона до десятка и более миллиметров при множестве сочетаний физических свойств материалов самих покрытий и основы. В основном практическая потребность сводится к контролю, когда материал основы является магнитным (малоуглеродистые, инструментальные, нержавеющие магнитные и слабомагнитные стали и др.), покрытия диэлектрические и электропроводящие немагнитные (лаки, краски, медные, хромовые, цинковые) и слабомагнитные, например, никель. Во всех этих случаях (магнитная основа – немагнитное покрытие, никелевое покрытие по магнитному и немагнитному основаниям) оптимальным вариантом является магнитный метод толщинометрии, при этом на погрешность приборов не влияют все физические свойства любых металлических и неметаллических немагнитных покрытий. Влияние же магнитных исключается или минимизируется за счет использования сильных первичных намагничивающих полей, обеспечивающих намагниченность информативной зоны, близкую к намагниченности насыщения. При этом исключается влияние на погрешность измерений толщины покрытий их структурных свойств.

Известные пондеромоторный и магнитостатический методы толщинометрии обеспечивают, при соответствующем выборе параметров источников первичного намагничивающего поля, высокую намагниченность. Однако существенным недостатком названных методов является то обстоятельство, что в измеряемом сигнале присутствует как составляющая, обусловленная толщиной покрытия, так и неинформативная составляющая, обусловленная первичным намагничивающим полем. По абсолютной величине она может многократно превосходить информативную, что приводит к снижению диапазонов измерений, разрешающей способности и необходимости создания узкодиапазонных приборов или набора первичных преобразователей.

Нами предложен применительно к магнитной толщинометрии новый метод измерения информативного параметра (индукции вторичного магнитного поля), принцип действия приборов автоматически исключает влияние намагничивающего поля на измеряемый сигнал [1, 2]. Это обеспечило расширение диапазона измерений, повышение разрешающей способности и возможность контроля одним преобразователем немагнитных покрытий по стали, никелевых (других магнитных) по стали и немагнитному основанию. Приборы типа МТЦ сертифицированы в Республике Беларусь и Российской Федерации. Базовая модель МТЦ-3 обеспечивает измерение немагнитных покрытий по стали до 10000 мкм, никелевых до 150 мкм, никелевых по немагнитному основанию до 150 мкм. В таблице 1 приведены экспериментальные данные, характеризующие разрешающую способность базовой модели толщиномера. В обычной практике толщинометрии столь высокая разрешающая способность не требуется, однако может быть востребована при проведении научно-исследовательских работ в области создания новых видов покрытий и отработки технологии их нанесения.

Табл.1

Вид покрытия	Немагнитные по стали			Никель по стали				Никель по немагнитной основе			
Толщина, мкм	10	100	300	5	50	100	150	10	50	100	150
Разрешение, мкм	0,075	0,12	0,28	0,22	0,34	0,36	0,41	0,039	0,043	0,047	0,059

Практическая целесообразность применения магнитодинамических толщиномеров подтверждается возможностью использования одного прибора без набора преобразователей для контроля указанных выше видов покрытий. При этом не требуется настройка на виды покрытий и диапазон измеряемых толщин.

В настоящее время дополнительно созданы методики и опытные образцы приборов контроля толстослойных (до 1000 мкм) никелевых покрытий по немагнитному и слабомагнитному основанию, контроля толщины никеля до 1000 мкм под слоем немагнитного покрытия независимо от его толщины в диапазоне до 150 мкм, ингредиентов двухслойных покрытий с использованием двух преобразователей.

Литература.

1. A.A. Lukhvich, A.L. Lukyanov. New Magnetic Thickness Gauge Based on a Dynamic Method of Measurement of Secondary Magnetic Fields /9 th European Conference on NDT Berlin 2006, DGZfP-Proceedings BB 103-CD, Poster 90, 6p.

2. Лухвич А. А., Булатов О. В. «Возможности магнитодинамического метода контроля толщины двухслойных покрытий». «Дефектоскопия», 2008, № 10, стр. 26-34.

Оглавление

1	**Абрашов А.А., Ваулина Т.В., Мазурова Д.В., Григорян Н.С., Акимова Е.Ф.*, Василенко О.А., Харламов В.И., Ваграмян Т.А.** Замена ионов никеля и нитрит-иона в раствора кристаллического фосфатирования	3
2	**Аверин Е.В., Кулюшина Н.В., Космодамианская Л.В., Григорян Н.С., Смирнов К.Н., Харламов В.И.** Особенности эксплуатации кислых электролитов оловянирования*	6
3	**Байзульдин Б.М.** Циркониево-титановое фосфатирование перед окрашиванием порошковыми красками	9
4	**Боженова Е.Ю, Горбачев Н.В., Соловьева Н.Д.** Влияние состава электролита на физико-химические свойства электролитически осажденного свинца	12
5	**Болдырева О.Н., Звягинцева А.В.** Оценка эксплуатационной надежности металлоконструкций	15
6	**Васильев А.А., Голланд В.А., Хинская О.В.** Очистка под покрытия стального проката и конструкций в судостроении	18
7	**Венцель А, Рейнгольд А.** Полимерные материалы фирмы SIMONA AG применяемые в гальванотехнике	21
8	**Виноградов С.Н., Лысенко К.Н.** Скорость коррозии сталей в дегазирующих растворах отравляющих веществ	24
9	**Винокуров Е. Г., Каранаева М. Н., Бондарь В. В.** Прогноз и экспериментальная проверка состава раствора для электроосаждения сплава Cu-Co	26
10	**Воронина Т.А., Сироткин С.Н.** Методы и устройства выравнивания плотности тока при электрохимической обработке длинномерных изделий микронных толщин	29
11	**Воронина Т.А., Сироткин С.Н.** Изучение механизма и кинетики электрохимического полирования сплавов на Fe-Ni основе	33
12	**Голоубек Вит** Современные решения для барабанных линий обработки поверхности	36
13	**Горшунова В.П., Малинин В.Ф.,** Спиридонов Б.А., Федянин В.И. Свойства хромовых покрытий, осажденных из низкоконцентрированных электролитов с органическими добавками	41
14	**Демаков А.Г., Павлов М.Р., Виноградов С.С., Кудрявцев В.Н.** Электролит для декоративного хромирования	44
15	**Звягинцева А.В.** Статистическое програмирование в изучении влияния свойств электролитов на параметры металлических покрытий, полученных методом электрокристаллизации	46
16	**Звягинцева А.В., Болдырева О.Н., Усков В.М.** Математическое обоснование комплексной оценки параметров предельного состояния ресурсов технологического оборудования	49
17	**Зеленков В.В., Плихунов В.В., Петров Л.М., Смирнова Л.М.** Применение дуговых испарителей в вакуумных ионно-плазменных технологиях нанесения коррозионностойких покрытий	52
18	**Зуева Т.В., Перелыгин Ю.П.** Технология утилизации медноаммиачного раствора	55
19	**Ильин В. И., Кисиленко П. Н.** Опыт проектирования, создания и внедрения систем очистки сточных вод гальванических производств на основе электрофлотационной технологии	57
20	**Киреев С.Ю., Киреева С.Н., Липовский В.В.** Интенсификация процесса электроосаждения никеля из электролита с добавкой молочной кислоты с использованием импульсного	60
21	**Кобец А.В., Рева О.В., Михалюк С.А., Воробьева Т.Н.** Электроосаждение композиционных покрытий Ni–SiO_2 И Cu–SiO_2 из коллоидных растворов	62
22	**Колесников В.А., Вараксин С.О., Павлов Д.В., Кисиленко П.Н.** Современныетехнологии и оборудование для обезвреживания жидких техногенных отходов гальванического производства	65
23	**Крамков И.С., Токов М.Ю., Смирнов К.Н.,Григорян Н.С. ,Харламов В.И.** Применение анодов из свинца и его сплавов в стандартном электролите хромирования	68
24	**Кругликов С.С.** Новый комбинированный процесс очистки электролита хромирования от ионов железа и других металлов	71

25	**Крылов Е.А.** Создание экономичных в эксплуатации гальванических линий	73
26	**Лысенко О.Г., Попова С.С.** Влияние потенциала напроцесс катодного внедрения лития в PbLa-матричный электрод	75
27	**Мазур В. А.** Организация современных гальвано-химических производств и очистных сооружений	78
28	**Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С.,Акимова Е.Ф.*, Василенко О.А.,** Харламов В. И., Ваграмян Т.А. Корректировка универсального фосфатирующего раствора одновременного фосфатирования, оцинкованной стали и алюминия	82
29	**Медведев Г.И., Макрушин Н.А.** Электроосаждение никеля из сульфатного электролита в присутствии органических веществ	84
30	**Молдобекова Д.М., Ченцова Е.В., Соловьева Н.Д.** Электроосаждение сплава Zn-Ni из хлораммонийного электролита	87
31	**Неверная О.Г., Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д.** Композиционные электрохимические покрытия железо-никель-фуллерен C_{60}	90
32	**Ошкин И.В., Clerici V.** Антифрикционные покрытия как полуфункциональные материалы модификации поверхностных свойств	92
33	**Перелыгин Ю.П., Ягниченко Н.В., Киреев А.Ю.** Влияние плотности тока на катодный выход по току металла	95
34	**Плихунов В.В., Петров Л.М., Иванчук С.Б., Смирнова А.Н.** Вакуумные ионно-плазменные технологии модифицирования поверхностей и нанесения покрытий на детали авиационной техники	97
35	**Плихунов В.В., Петров Л.М., Соколов И.В., Семёнов В.Д.** Методы контроля технологических этапов формирования покрытий и модифицирования поверхностей	100
36	**Поворов.А.А., к.т.н., Павлова В.Ф., к.т.н., Шиненкова Н.А.** Создание замкнутого водооборота и регенерация рабочих растворов в гальваническом производстве	103
37	**Полякова Л.В.** Законодательство о техническом регулировани	106
38	**Попова С.С., Целуйкина Г.В., Зотов М.Н., Егерев .С.** Электроосаждение многослойных покрытий на основе никеля из малотоксичных электролитов	108
39	**Прасолов Ю. Ф.** Новые тиристорные выпрямители для гальванопокрытий	111
40	**Рашевская И.В., Перелыгин Ю.П.** Обработка осадков сточных вод гальванических производств с целью извлечения ионов тяжелых металлов	114
41	**Савельева Е.А., Зобкова А.Ю., Фролова О.В., Попова С.С.** Использование гальваношламов для электрохимического окрашивания АОП на алюминии и его сплавах	117
42	**Салахова Р.К., Ильин В.А., Семенычев В.В., Тюриков Е.В.** Влияние легирующих добавок молибдена и ванадия на свойства хромовых покрытий Cr (III)	120
43	**Семёнычев В.В., Ильин В.А., Салахова Р.К., Тюриков Е.В.** Новый класс гальванических покрытий	123
44	**Сироткин С.Н., Цветов А.Л., Иванов В.А.** Разработка, создание и внедрение агрегата удаления технологической смазки с поверхности труб D 4 ÷12 мм	127
45	**Сироткин С.Н., Воронина Т.А., Хухарева Н.Н.** Изучение дефектообразования на железо-никелевых сплавах при потеннциалах выделения кислорода	130
46	**Сироткин С.Н., Ведерников Н.М., Полканов Ю.Ю., Цветов А.Л.** Разработка и освоение автоматизированного агрегата и технологии непрерывного цинкования труб с плавильно-питающим комплексом	133
47	**Смирнов Ю.Ю., Кирсанова Т.В., Хлебникова И.В.** Разработка технологии доочистки сточных вод машиностроительных предприятий	136
48	**Солодкова Л.Н., Космодамианская Л.В., Кравченко Д.В., Ващенко С.В., Одинокова И.В.** Равномерность распределения медных покрытий на элементах печатных плат по толщине в зависимости от типа применяемых добавок	139
49	**Спиридонов Б.А., Юрьев В.А., Косилов А.Т.** Анодирование алюминия в щавелевой и сульфоциловой кислотах	143
50	**Татарников П.А., Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Харламов В.И.** Разработка процесса иммерсионного меднения стали из кислого электролита	146
51	**Татарников П. А., Григорян Н. С., Смирнов К. Н.,Харламов В. И.** Процесс нанесения сплава медь-олово на стальную бортовую проволоку иммерсионным способом	149
52	**Терешкин В.А.** Материалы, технология и оборудование для нанесения гальванических покрытий	151

53	**Тураев Д.Ю.** Электролиз без использования мембран как альтернатива мембранному в гальваническом производстве	154
54	**Тураев Д.Ю.** Методы мембранного электролиза в гальванотехнической практике	157
55	**Хмелев А.В., Головушкина Л.В., Федорова Е.А.** Физико-механические свойства электролитической меди, осажденной импульсным реверсным током	160
56	**Хухарева Н.Н., Сироткин С.Н.** Увеличение износостойкости рабочего канала твердосплавных волок диаметром менее 2 мм	162
57	**Щербинина О.Н., Медведева Н.Г., Попова С.С.** Влияние температуры на электрохимическое поведение меди в растворах солей висмута	165
58	**Лухвич А.А., Лукьянов А.Л., Полоневич А.А.** Функциональные возможности магнитодинамического метода толщинометрии покрытий	165

Покрытия и обработка поверхности.
Последние достижения в технологиях и оборудовании

Сборник тезисов докладов
(материалы даны в авторской редакции)

Составитель: проф. Кудрявцев В.Н.

Компьютерная верстка: Василенко О.А.