

*Российское и Московское химические общества  
им. Д.И. Менделеева*  
**Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева**  
*Научный совет по электрохимии РАН*  
**Журнал «Гальванотехника и обработка поверхности»**  
*ООО «Примэкспо» (ITE Group Plc)*



**9-я Международная конференция**

# **ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ**

**28 февраля - 01 марта 2012 г.**

Москва  
СК «Олимпийский»

УДК 621.357:504  
ББК 34.663:28.081  
Г-17

Г-17 9-я международная конференция  
“Покрyтия и обработка поверхности”  
Тезисы 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, твёрдых и коррозионностойких покрытий и экологических проблем гальванических производств.

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

ISBN 978-5-7237-0985-0

УДК 621.357:504  
ББК 34.663:28.081

ISBN 978-5-7237-0985-0

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

## СОДЕРЖАНИЕ

1	<b>Абрашов А.А., Шачкова А.М., Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А.</b> Замена ионов никеля на ионы церия(IV) в цинфосфатирующем растворе	12
2	<b>Андрухив А.И., Бандуркин Д.В., Бачаев А.А.</b> Влияние ПАВ на осаждение цинковых покрытий из цинкатных электролитов	14
3	<b>Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М.</b> Микроструктура и свойства никелевых покрытий полученных из ацетатно-сульфатно-хлоридных электролитов	16
4	<b>Байзульдин Б.М., Скляренко А.В.</b> Гальванотехника вместо горячего цинкования	18
5	<b>Богомазова Н.В., Жарский И.М.</b> Влияние нанодисперсных алмазных включений на свойства серебряных покрытий	21
6	<b>Букатый А.С.</b> Моделирование и оптимизация режимов упрочняющей обработки поверхностным пластическим деформированием ответственных деталей ГТД	23
7	<b>Варламова И.С., Прушковская Э.В., Краснов Н.С., Варламова С.И.</b> Проблемы влияния машиностроительных предприятий на ноосферу	25
8	<b>Василевский В.В., Ким В.Е., Кузнецова С.Н., Тихомиров А.Н.</b> Современные нестандартные технологии и оборудование твердого хромирования	27
9	<b>Виллумаит Т., Савченко Д.</b> Опыт применения и преимущества кремнийорганических покрытий в процессах подготовки поверхности металлов	29
10	<b>Виноградов С.Н., Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю.</b> Износостойкость гальванических покрытий. Методы определения	31
11	<b>Виноградов С.Н., Токарев Д.Д.</b> Электроосаждение покрытия сплавом кобальт-медь из сульфаминового электролита	33

12	<b>Виноградов С. Н., Панидов А.Е.</b> Электроосаждение износостойких композиционных хромовых покрытий	35
13	<b>Виноградов С. Н, Глебов М. В, Наумов Л. В.</b> Электроосаждение сплава медь-олово при наложении переменного магнитного поля	37
14	<b>Вихарев А.Н., Кошель С.Г., Соболева Е.С., Доброхотов В.Б.</b> Исследование влияния соединений молибдена на осаждение никелевых гальванических покрытий из кислого сульфатного электролита	39
15	<b>Горелов С.М., Кудрявцев В.Н., Яровая О.В., Гайдукова А.М.</b> Электроосаждение никеля из электролитов, содержащих наночастицы второй фазы	41
16	<b>Горовая Е.Ю., Селиванов В.Н.</b> Перспективы использования цинкатных элеткролитов цинкования для изделий радиоэлектронной техники	43
17	<b>Донцов М.Г., Кузьмичева Е.В., Балмасов А.В.</b> Химическое полирование титана VT1-0	45
18	<b>Дровосеков А.Б., Крутских В.М., Иванов М.В., Алиев А.Д., Чернышев В.В., Пуряева Т.П.</b> Химико-каталитическое осаждение и исследование структуры покрытий сплавом Ni-Re-B	47
19	<b>Залесова О.Л., Соловьёва А.С., Ярославцева О.В., Черетаева А.О., Рудой В.М.</b> Исследование эпоксидных покрытий с непроводящим наполнителем методом импедансной спектроскопии	48
20	<b>Ившин Я.В., Кайдриков Р.А.</b> Особенности процесса получения цинковых покрытий методом селективного электроплатирования	50
21	<b>Ильин В.И., Кисиленко П.Н.</b> Опыт проектирования, создания и внедрения систем очистки сточных вод гальванических производств на основе электрофлотационной технологии	52

22	<b>Кайдриков Р.А., Виноградова С.С., Исхакова И.О., Макарова А.Н.</b> Прогнозирование локального разрушения хромоникелевых сталей и многослойных гальванических покрытий	55
23	<b>Карбасов Б.Г., Захарова М.Г., Устиненкова Л.Е.</b> Финишные покрытия серебром в производстве печатных плат	57
24	<b>Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П., Киреева С.Н.</b> К вопросу об определении катодного выхода по току при импульсном электролизе	60
25	<b>Киреев С.Ю., Липовский В.В., Киреева С.Н.</b> Исследование кинетики электроосаждения никеля из кислых электролитов с добавкой молочной кислоты	62
26	<b>Коновалова В.С., Румянцева К.Е., Румянцева В.Е.</b> Оптимизация процесса химического фосфатирования стали	64
27	<b>Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А.</b> Электроосаждение кобальта в поры полимерной матрицы (в гальваностатическом режиме)	66
28	<b>Краснов Н.С., Варламова С.И., Варламова И.С.</b> О системах оборотного водоснабжения гальванических цехов	69
29	<b>Кругликов С. С.</b> Эффективное решение экологических проблем с минимальными затратами	70
30	<b>Лазаренко А.С., Савельева Е.А., Павлутин М.В., Марухин Д.Н.</b> Влияние импульсной поляризации на величину потенциала и свойства трубной стали	71
31	<b>Литовка Ю.В., Туголуков Е.Н., Ткачѳв А.Г., Дьяков И.А., Гравин А.А., Мухин Р.Ю., Кузнецова О.А.</b> Наномодифицированных гальванических покрытий на теплоотдающие поверхности	73
32	<b>Михедова Е.В., Черник А.А., Жарский И.М.</b> Осаждение медных покрытий из цитратного электролита в условиях импульсного электролиза	75
33	<b>Мороз Е.М., Хрущѳва В.В., Черник А.А., Жарский И.М.</b> Применение электролиза для извлечения цинка из отработанного аммиакатно-хлоридного электролита цинковая	77

34	<b>Морозов С. В.</b> Обзор технологических решений по водоподготовке в гальванических процессах, перспективы и особенности применения, экологичность и экономика	79
35	<b>Мылов Г.В., Медведев А.М.</b> Требования к пластичности медной металлизации отверстий в печатных платах	81
36	<b>Нагорный В.А.</b> Современное оборудование для изготовления тонкостенных деталей из никеля методом гальванопластики	83
37	<b>Осипова М.Л., Мурашова И.Б., Даринцева А.Б.</b> Стабилизация структуры дендритного медного осадка в ходе промышленного электролиза	86
38	<b>Останина Т.Н., Рудой В.М., Грохотов В.И.В., Останин Н.И., Никитина И.А., Прокофьева А.С.</b> Оценка толщины многослойных покрытий	88
39	<b>Паутов Д.В., Ляхов Б.Ф., Поляков Н.А., Данилов А.И.</b> Наводороживание осадков хрома и стальной основы при электроосаждении хрома из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III)	90
40	<b>Перевозников С.С., Цыбульская Л.С., Кукаренко В.А.</b> Структура и свойства электроосаждённых покрытий никель-фосфор	92
41	<b>Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю., Лось И.С., Розен А.Е.</b> Многослойный материал повышенной коррозионной стойкости	95
42	<b>Полякова Л.В.</b> Новое в техническом регулировании стран Таможенного союза	97
43	<b>Попов А.В., Рудой В.М., Останин Н.И., Желобецкий В.А., Алимбиев П.А.</b> Влияние переменного тока на электрохимическое поведение анода в схеме защиты подземных трубопроводов от коррозии	99
44	<b>Портер А.М., Букатый С.А., Лёшин Д.П., Букатый А.С.</b> Повышение малоциклового долговечности деталей ГТД упрочнением методом поверхностного пластического деформирования	101

45	<b>Рыбин А.А., Медведев Г.И., Макрушин Н.А.</b> Электроосаждение сплава олово-индий из сульфатных электролитов	103
46	<b>Салахова Р.К., Ильин В.А.</b> Оптимизация процессов осаждения композиционных покрытий на основе никеля и хрома (III)	105
47	<b>Семёнычев В.В.</b> Коррозионная стойкость и механические характеристики плакированных и неплакированных листов Д16чТ в морском климате	107
48	<b>Серов А.Н.</b> Практические аспекты эксплуатации электролитов для нанесения покрытий сплавом цинк-никель	109
49	<b>Соболева Е.С., Гайфулина А.Н., Глазков А.Ю., Вихрев А.Н.</b> Исследование коррозионной стойкости металлофторопластовых покрытий	111
50	<b>Соловьёв Д.С., Литовка Ю.В.</b> Многоанодная электрохимическая ванна как перспективное оборудование для снижения неравномерности наносимого гальванопокрытия	113
51	<b>Солодов М.С., Солодов А.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г.</b> Ингибирующее действие полианилина на коррозию металла в зависимости от типа допирующего агента	116
52	<b>Сясько В.А, Ивкин А.Е.</b> Измерение толщины металлических покрытий на изделиях из цветных металлов вихретоковыми методами и их метрологическое обеспечение	118
53	<b>Тураев Д.Ю.</b> Очистка солянокислых травильных растворов гальванического производства от катионов меди	120
54	<b>Тураев Д.Ю.</b> Новый реагентный метод очистки стандартного электролита хромирования от примесей катионов железа и меди	122

55	<b>Харламова Н.А.</b> Очистные сооружения гальванических производств. Схемы, технологии, оборудование	124
56	<b>Целуйкин В.Н., Василенко Е.А., Целуйкина Г.В., Неверная О.Г., Денисов В.А.</b> Электроосаждение и свойства композиционных покрытий на основе сплавов никель-хром	127
57	<b>Ченцова Е.В., Бочаров М.С.</b> Влияние режима осаждения на формирование осадков цинк-никель в сульфатно-глицидиновом растворе	129
58	<b>Чумаков В.И., Наумов В.И., Чумаков И.В., Катраев С.Л.</b> Коррозионная стойкость и защитная способность цинк-алюминиевых ламельных покрытий	131
59	<b>Шевченко Т.Ю., Мещеряков В.А., Соловьева Н.Д.</b> Композиционные электрохимические покрытия на основе цинка	132
60	<b>Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.</b> Сравнительная характеристика простых и комплексных электролитов для получения гальванических покрытий кобальт-никель	134
61	<b>Шишкина С.В., Мамаев В.И., Харламова Н.А., Сокунова Н.В.</b> Регенерация травильных растворов	135
62	<b>Ясюкевич М.М., Односторонцева Т.И., Бутягин П.И.</b> Влияние состава электролита на свойства получаемых покрытий в МДО-процессе	137



## **КОРИАН – 3**

### **АНАЛИЗАТОР ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

#### *АНАЛИЗАТОР «КОРИАН-3» ПРЕДНАЗНАЧЕН ДЛЯ:*

- измерения концентрации органических добавок (в том числе и многокомпонентных) в электролитах для нанесения гальванических покрытий;
- измерения концентрации сульфатов в электролитах хромирования (время 5 – 10 мин., ошибка –5%).

**Анализатор** **АН-3** работает на принципе циклической вольтамперометрии. «КОРИАН-3» обладает высокой чувствительностью (0.1 мл/л) и позволяет за 5 –10 мин с ошибкой, не превышающей 5%, определять в различных типах электролитов концентрации разнообразных по природе органических добавок. Результаты анализа выдаются в цифровом виде и графически.

#### *В КОМПЛЕКТ АНАЛИЗАТОРА ВХОДЯТ:*

- электронный блок, работающий с компьютером;
- вращающийся электрод;
- измерительная ячейка;
- индикаторных электродов.

#### *НАЗНАЧЕНИЕ ПРИБОРА «КОРИАН-3»:*

- поддержание оптимальной концентрации и выбор дозирования органических добавок в производственных электролитах;
- входной контроль различных партий органических добавок, поступающих в гальванический цех;
- контроль уровня загрязнения электролита примесями органического происхождения;
- определение стабильности и эффективности действия добавок;
- подбор оптимального соотношения концентраций добавок в многокомпонентных системах.

#### *ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНАЛИЗАТОРА ПОЗВОЛИТ:*

1. повысить экономичность процесса за счет снижения расхода дорогостоящих добавок;
2. получать покрытия постоянного качества и свойств;
3. уменьшить брак изделий.

**Измерение концентрации конкретных органических добавок осуществляется по специальным программам, разработанным в ИФХ РАН. Программы прилагаются к анализатору и в случае изменения природы электролита или типа органической добавки могут быть откорректированы.**

**В настоящее время разработаны программы анализа добавок в следующих электролитах: в электролите серноокислого меднения; в слабокислом и щелочном нецианистом электролитах цинкования.**

**Могут быть разработаны программы анализа органических добавок и для других электролитов.**

125047, Москва, Миусская пл., д.9, РХТУ им.Д.И.Менделеева, кафедра ТЭП,  
тел.:(8499) 978 – 59 – 90, факс:8(495)609-29-64;E-mail:lns42@bk.ru  
E-mail: gtech@muctr.ru

**Общество с ограниченной ответственностью**



НАУЧНО-ИНЖЕНЕРНЫЙ ЦЕНТР  
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ

430007. Республика Мордовия, г.  
Саранск, ул. Евсевьева, 34; тел./факс:  
(8342) 35-50-05; E-mail: galvano@bk.ru  
Директор: Прасолов Юрий Фёдорович

**НОВЫЕ ТИРИСТОРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛИ ДЛЯ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ**

ООО НИЦ «Гальванопреобразователь», (основано в 2000 г. на базе отраслевого НИИ Силовой электроники), используя многолетний опыт, накопленный в процессе разработки и внедрении в производство выпрямительных агрегатов для гальваники серий ВАК, ВАКР, ТЕ, ТЕР, ТВ, ТВР, продолжает вести разработку, изготовление и поставку новых тиристорных преобразователей для гальваники.

В новых преобразователях реализованы все преимущества старой серии выпрямительных агрегатов, которые не один десяток лет успешно эксплуатируются на многих предприятиях бывшего Советского Союза. Их силовая часть также построена на основе классической «дубовой» схемотехники, в которой тиристоры включены во вторичную низковольтную цепь силового трансформатора. Они имеют повышенную надёжность работы особенно в условиях агрессивной среды по сравнению с транзисторными преобразователями со звеном повышенной частоты, у которых транзисторы включены в первичную цепь питающей сети.

В преобразователях использованы новые силовоточные тиристоры с повышенной перегрузочной способностью. А их система управления выполнена на основе упрощенной аналоговой схемотехники, защищённой Патентом России, которая реализована на одной плате, расположенной на двери силового шкафа.

Реализация новых конструктивных и схемотехнических решений позволила уменьшить массогабаритные показатели преобразователей, повысить их ремонтпригодность, электробезопасность, устойчивость к токовым перегрузкам, а, следовательно, увеличить их срок безотказной работы в условиях агрессивной среды гальванического производства.

Преобразователи на номинальные токи от 100 до 800 А имеют естественное воздушное охлаждение, а на токи 1600 и 3150 А могут быть выполнены как с водяным, так и с естественным воздушным охлаждением. Преобразователи на токи от 6300 до 25000 А имеют водяное, либо принудительное воздушное охлаждение.

Преобразователи укомплектованы пультами дистанционного управления, допускающими их установку около ванны.

Дополнительно преобразователи могут быть укомплектованы:

- сглаживающим индуктивно-ёмкостным фильтром, позволяющим улучшить качество покрытия деталей, особенно при их твердом хромировании за счёт снижения пульсаций тока.

- блоком программного управления, обеспечивающим автоматическое покрытие деталей по заданным циклограммам, а также архивацию параметров процесса покрытия на компьютере.

Задание всех параметров циклограммы осуществляется только с помощью бесконтактного регулятора (энкодера) и кнопки Enter. Предусмотрена также возможность использования энкодера в качестве ручного регулятора выходного тока.

Разработаны преобразователи, предназначенные для:

-хромирования деталей, которые поставлены на: хромирования деталей, которые поставлены на:

ОАО «КАПО им.С. П. Горбунова», г. Казань (6300 А, 12 В);

ЗАО «Авиастар-СП», г. Ульяновск (3150 А, 24 В,

со сглаживающим индуктивно-ёмкостным фильтром);

ОАО «Авиакор», г. Самара и ОАО «ДААЗ», г. Дмитровград, Ульяновская обл. (1600 А, 12 В с программным управлением);

Мозырьский НПЗ, Республика Беларусь (6300 А, 18 В с индуктивно-ёмкостным фильтром и программным управлением);

-анодирования алюминиевых сплавов, которые поставлены на:

ОАО «КнААПО», г.Комсомольск на Амуре (25000 А, 24 В);

ФГУП «ЦСКБ-Прогресс», г. Самара (6300 А и 3150 А, 24 В);

ОАО «ТАНТК им. Г. М. Бериева», г. Таганрог (3150 А, 24 В).

Разработаны преобразователи с программным управлением для

импульсного анодирования титановых сплавов, а также для

глубокого анодирования алюминиевых сплавов и поставлены на:

ОАО «РСК МиГ», г. Москва, ОАО «ВАСО», г. Воронеж,

ОАО «ТАНТК им. Г.М.Бериева», г. Таганрог,

ОАО «Гидроавтоматика», г. Самара.

ФГУП «ЦСКБ-Прогресс» и ОАО «АвиаАгрегат», г. Самара.

Большинство поставленных преобразователей на токи 1600 и

3150 А имеют естественное воздушное охлаждение.

Наши специалисты кроме проведения пусконаладочных работ оказывают помощь Заказчику в отработке технологических режимов.

В настоящее время проводится дальнейшая модернизация схемотехники, а также программного обеспечения преобразователей с целью повышения их надёжности работы и расширения функциональных возможностей, позволяющих повысить качество и производительность гальванопокрытий применительно к реальной технологии Заказчика.

## ЗАМЕНА ИОНОВ НИКЕЛЯ НА ИОНЫ ЦЕРИЯ (IV) В ЦИНКФОСФАТИРУЮЩЕМ РАСТВОРЕ

Абрашов А.А., Шачкова А.М., Григорян Н.С., Акимова Е.Ф.\*, Ваграмян Т.А.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева 125047, Москва, Миусская пл., д. 9  
тел.(499)978-94-51; e-mail: abr-aleksey@yandex.ru  
\* ОАО НИИ ЛКП с ОМЗ «Виктория», г. Хотьково*

Широко применяющиеся в промышленности растворы для формирования кристаллических фосфатных покрытий содержат в своем составе ионы  $Ni^{2+}$ . Известно, что формирующиеся в присутствии ионов никеля фосфатные покрытия характеризуются более мелкокристаллической структурой и обладают более высокой защитной способностью. В последнее время, с ужесточением экологических требований, наметилась тенденция замены ионов никеля в фосфатирующих растворах на ионы других металлов. Кроме того использование соединений никеля в составе растворов фосфатирования приводит также и к удорожанию последних.

С учетом изложенного совершенствование растворов для осаждения кристаллических фосфатных покрытий в направлении снижения их экологической опасности и стоимости за счет замены ионов никеля на менее токсичные и дешевые соединения является актуальным.

Установлено, что при замене ионов никеля в цинкфосфатирующем растворе (КФ-7) на ионы церия (IV) в интервале концентраций  $Se^{4+}$  10÷100 мг/л формируются фосфатные покрытия с массой 5÷7 г/м<sup>2</sup> и защитной способностью (100÷160 сек), превышающей защитную способность покрытий из раствора, содержащего ионы  $Ni^{2+}$  в 3 раза. Покрытия с наименьшими размерами кристаллов и наибольшей защитной способностью (150÷160 сек) формируются в диапазоне концентраций ионов церия (IV) 60÷80 мг/л. Образующиеся слои характеризуются невысокой пористостью и равномерной структурой.

Исследовано влияние температуры на основные характеристики покрытий в зависимости от концентрации ионов церия (IV) в растворе. Снижение рабочей температуры с 70 до 50<sup>0</sup>С практически не сказывается на массе фосфатного слоя (4,8÷6,3 г/м<sup>2</sup>). Защитная способность во всем интервале концентраций  $Se^{4+}$  при этом несколько снижается и составляет 80÷95 против 100÷160 секунд. Тем не менее это значение ЗСА в 1,5 раза выше, по сравнению с защитной способностью покрытий, сформированных из стандартного раствора фосфатирования, содержащего ионы  $Ni^{2+}$ .

Снижение рабочей температуры до 400С в растворе, содержащем 65÷90 мг Се<sup>4+</sup> приводит к снижению массы фосфатных слоев до 3,2÷3,5 г/м<sup>2</sup>. Защитная способность покрытий, однако, остается достаточно высокой (100÷130 сек). Фосфатные слои с такими характеристиками могут быть использованы, как адгезионные под лакокрасочные покрытия.

Заметное ухудшение защитной способности (до 15÷25 сек) происходит при снижении температуры до 30<sup>0</sup>С. Масса фосфатного слоя при этом практически не изменяется и составляет ~ 3,3 г/м<sup>2</sup>.

При замене ионов никеля на ионы церия (IV) время формирования фосфатных слоёв сокращается с 12 до 3 минут.

Исследована динамика роста фосфатной пленки при различных температурах. Установлено, что при температурах 60÷70<sup>0</sup>С формирование фосфатных покрытий завершается за 3 минуты, при более низких температурах (40÷50<sup>0</sup>С) образование слоя происходит чуть медленнее и завершается в течение 5 минут.

В результате проведенных исследований разработан универсальный процесс нанесения фосфатных покрытий. Процесс позволяет осаждать при высоких температурах антикоррозионные фосфатные покрытия толщиной 5÷7 г/м<sup>2</sup>, которые могут быть использованы в сочетании с масляной или другой ингибирующей пропиткой для защиты от коррозии металлической основы. При температуре 40<sup>0</sup>С формируются адгезионные слои массой 3,2÷3,5 г/м<sup>2</sup> под лакокрасочные покрытия.

## **ВЛИЯНИЕ ПАВ НА ОСАЖДЕНИЕ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИНКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Андрухив А.И., Бандуркин Д.В., Бачаев А.А.

*Нижегородский государственный технический университет  
им. Р.Е. Алексеева. 603600, г. Нижний Новгород, ул. Минина 24, НГТУ им.  
Р.Е. Алексеева, кафедра ТЭП, тел. (8-831)436-83-73, факс (8-831)436-93-58,  
a.andrukhir@yandex.ru*

Цинкатный электролит, приготовленный растворением окиси цинка в щелочи и не содержащий в своем составе специальных добавок, не пригоден для нанесения качественных цинковых покрытий в виду склонности к образованию губчатых осадков даже при плотностях тока, ниже предельных. Улучшение структуры электролитически осажденных цинковых покрытий достигается введением в электролит поверхностно-активных веществ (ПАВ). Принципиально важными для установления механизма катодного восстановления ионов цинка (II) являются состав и структура комплексных ионов, формирующихся в электролите.

Из анализа литературных данных следует, что восстановление ионов цинка в щелочном растворе протекает через стадию образования промежуточных нестабильных ионов одновалентного цинка на поверхности электрода, которые, по мнению некоторых исследователей, ответственны за образование рыхлых, порошкообразных покрытий.

Существует несколько теорий, объясняющих причины образования блестящих покрытий в присутствии добавок ПАВ. Однако ни одна из них не дает возможности для прогноза действия выбранных добавок. В то же время, ни в одной не уделяется внимания влиянию одновалентных ионов цинка, которые возможно образуются на поверхности электрода и оказывают влияние на характер осаждаемого покрытия.

Нами сделано предположение о том, что для получения блестящих цинковых покрытий необходимо, чтобы добавка образовывала на поверхности электрода адсорбционный слой, способный образовывать комплексные соединения с ионами одновалентного цинка, образующимися на поверхности в процессе ступенчатого восстановления ионов двухвалентного цинка.

Гипотеза проверялась методами хроновольтамперометрии, импеданса, квантовой химии и температурно-кинетическими измерениями

при использовании добавок глицина, ЭДТА, глицерина, красителей: тартразина, апельсинового желтого S (E110), понсо 4R (E124), индигокармина (E 132); комплексных добавок: «Цинкамин», КОЭ, МЭГ, НБЦК.

Анализ хроновольтамперных зависимостей показал, что в присутствии добавок дающих блестящие покрытия катодный и анодный процессы протекают ступенчато через стадию образования промежуточных соединений. Результаты импедансных измерений показали, что степень заполнения такими добавками поверхности составляет около 98%. При этом блокируется практически вся поверхность электрода и возможен ступенчатый разряд из поверхностного слоя комплекса цинка с полидобавкой в отличие от простых хелатных лигандов, которые не дают прочных комплексов с одновалентным цинком ввиду больших геометрических затруднений образующейся структуры, что было качественно показано квантово-химическими расчетами. При этом больший вклад в поляризацию вносит электрохимический процесс, и стадия диссоциации комплекса не затруднена.

Результат контроля качества покрытий свидетельствует о том, что осадки, полученные из растворов с добавками, образующими комплексные соединения с одновалентным цинком, обладают блестящим внешним видом и более плотноупакованной структурой покрытия, повышенной коррозионной стойкостью в отличие от образцов, покрытых из растворов с добавками, не склонных к образованию прочных комплексных соединений с одновалентным цинком.

Образование прочных комплексных соединений только лишь с ионами двухвалентного цинка является недостаточным условием для получения блестящих осадков. Для образования блестящих покрытий необходимо, чтобы добавка могла образовывать прочные соединения с ионами одновалентного цинка. Считая, что одновалентный цинк образуется только на поверхности электрода, не выходя в раствор, необходимо, чтобы добавка образовывала плотный адсорбционный слой на поверхности, где он наиболее полно связывает одновалентные ионы в комплексные соединения. Результат работы дает возможность прогнозирования действия различных ПАВ при их подборе с целью использования в качестве добавок. Изучив способность добавки к образованию комплексных соединений с одновалентным цинком можно рекомендовать ее для дальнейших исследований в качестве блескообразующей.

## МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ АЦЕТАТНО-СУЛЬФАТНО-ХЛОРИДНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Антихович И.В., Черник А.А., Жарский И.М.

*УО «Белорусский государственный технологический университет»,  
Беларусь, 220050, г.Минск, ул. Свердлова 13а, 80172260282,  
antihovich.irina@gmail.com*

Разработка новых составов электролитов никелирования обусловлена использованием достаточно высокой рабочей температуры (чаще всего 45–55 °С) и недостаточной эффективностью  $H_3BO_3$  как буферной добавки существующих электролитов.

В работе исследовались ацетатсодержащие электролиты с суммарным содержанием  $Ni^{2+}$  0,95 моль/л,  $CH_3COO^-$  0,36 моль/л в виде  $CH_3COONa$  или  $CH_3COONH_4$ .

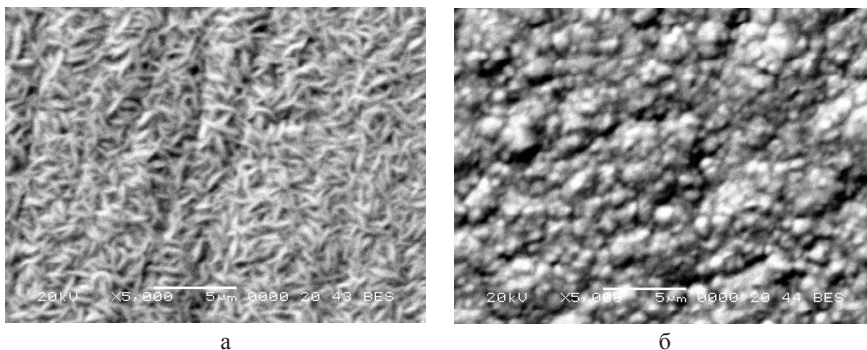
При pH = 4 электролит с  $CH_3COONa$  обладает более широким диапазоном плотностей тока (до 4 А/дм<sup>2</sup>), чем с  $CH_3COONH_4$  (до 2 А/дм<sup>2</sup>). При этом покрытия в каждом из электролитов получаются блестящими, компактными, хорошо сцепленными с основой. В рабочем диапазоне плотностей тока выход по току в электролите с  $CH_3COONa$  составлял 90 – 95%, а в электролите с  $CH_3COONH_4$  – 65 – 93%.

Для защитно-декоративного никелевого покрытия пористость является одним из важнейших параметров. Установлено, что при осаждении покрытий при  $i = 2,5$  А/дм<sup>2</sup> условно беспористое покрытие с пористостью 2 пор/см<sup>2</sup> было получено при толщине покрытия 30 мкм.

Исследование буферных свойств показало, что электролиты никелирования, содержащие соли  $CH_3COONH_4$ , и  $CH_3COONa$ , имеют высокую буферную емкость. При этом буферная емкость в электролите с ацетатом аммония в 2 раза выше, чем в электролите с ацетатом натрия.

На микрофотографиях (рис.1а,б) выполненных растровой электронной микроскопией видно, что никелевые покрытия имеют различную структуру. Присутствие в электролите  $CH_3COONa$  способствует направленному росту и ориентации формирующихся кристаллов. Присутствие в растворах  $CH_3COONH_4$  способствует образованию столбчатой дендритообразной структуры.





**Рис.1.** – Микрофотографии никелевых покрытий из электролитов (г/л):  
 а –  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  220;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  40;  $\text{CH}_3\text{COONa}$  30, pH = 4,8,  $i = 5,5 \text{ A/дм}^2$ ;  
 б –  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  220;  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  40;  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  28, pH = 4,  $i = 3 \text{ A/дм}^2$

Данные по рассеивающей способности в ячейке Молера показали, что для исследованных электролитов рассеивающая способность по току и по металлу в интервале плотностей тока  $1-4 \text{ A/дм}^2$  составляет 8-18 % и 7-12% соответственно. Рассеивающая способность по току и по металлу в электролитах №1 и №2 носит ниспадающий характер и при плотности тока меньше  $2 \text{ A/дм}^2$  рассеивающая способность в электролите с добавкой  $\text{CH}_3\text{COONa}$  выше, чем в электролите с добавкой  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ .

Микротвердость покрытий полученных из ацетатных электролитов находится в диапазоне от 140 до 170 кгс/мм<sup>2</sup>.

Полученные данные показывают, что электролиты, содержащие  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  обладают высокой буферной емкостью, которая обеспечивает стабильное значение pH, благодаря чему можно осаждать качественные никелевые покрытия с выходом по току 90-95% в электролите с добавкой  $\text{CH}_3\text{COONa}$  при  $i = 1-4 \text{ A/дм}^2$  и 85-93% при  $i = 1-2,5$  в присутствии  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и температуре 20-25°C. При этом различные добавки позволяют варьировать микроструктуру покрытия.

## ГАЛЬВАНОТЕХНИКА ВМЕСТО ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ

Байзульдин Б.М., Скляренко А.В.

ООО «СОНИС»

Москва, 115054, ул. Б. Пионерская, 15-1

тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51. факс: (499) 272-24-08

E-mail: info@sonis-co.ru

Наиболее важными преимуществами горячего цинкования по сравнению с электролитическим являются следующие:

а) горячее цинкование обеспечивает формирование в десятки раз более толстых покрытий, 30–150 мкм на металлоконструкциях;

б) поскольку “горячее” покрытие получается при полном погружении изделия в ванну с расплавленным цинком, оно надежно защищает труднодоступные участки, углы, отверстия и щели.

Несмотря на это в ряде случаев целесообразно вместо покрытий, полученных горячим способом, применять гальванопокрытия. Это стало возможным благодаря дальнейшему совершенствованию добавок для цинкования в бесцианидных щелочных электролитах. Основу таких электролитов составляют два компонента – цинк и NaOH, однако технологические свойства конкретного цинкатного электролита и характеристики формирующихся в нем покрытий во многом определяются свойствами вводимых в него добавок. Так, разработанная специально для высокопроизводительного цинкования в подвесочных линиях добавка под условным названием «Цинкат» позволяет работать в широком диапазоне параметров.

Концентрация цинка 15 – 22,5 г/л (металл,  $Zn^{2+}$ )

Концентрация NaOH 120 – 150 г/л

Концентрация добавки 4 мл/л

Рабочая температура 25 – 50°C

Плотность тока > 10 А/дм<sup>2</sup>

Благодаря уникальным свойствам добавки, осаждение цинка может осуществляться при повышенных плотностях тока и со значительным катодным выходом по току, ВТ ~ 80%. Электролит при этом характеризуется высокими значениями кроющей и рассеивающей

способности и не боится разогрева до 50<sup>0</sup>С и выше. Толщина высокопластичных матовых цинковых покрытий может быть доведена до ~80 мкм. На заключительном этапе покрытия пассивируют или фосфатируют стандартным образом.

В случае использования сдвоенной системы защиты (цинкование плюс покраска) гальванопокрытия служат идеальным подслоем для наносимых сверху лакокрасочных покрытий (в том числе порошковых или осаждаемых с помощью электрофореза). Цинковые покрытия, получаемые в цинканных электролитах, имеют столбчатую структуру, и их поверхность характеризуется развитым микрорельефом, что усиливает адгезию лакокрасочных покрытий.

Из вышеизложенного следует, что современные гальванические процессы цинкования могут стать отличной альтернативой горячему цинкованию. Они способны обеспечить приемлемую равномерность распределения цинка по поверхности изделия и достаточную для эффективной защиты от коррозии толщину покрытия. И хотя средняя толщина электролитических цинковых покрытий (30–80 мкм) меньше средней толщины “горячих” покрытий (30–150 мкм), это не может быть решающим аргументом в пользу горячего способа.



Коррозионная стойкость цинковых покрытий зависит не только от толщины цинкового слоя, но также и от способа его нанесения. На графике представлены результаты коррозионных испытаний в одних и тех же условиях цинковых покрытий, полученных гальваническим и горячим способами [1]. Как можно видеть, обусловленная коррозией потеря массы с течением времени у “горячей оцинковки” существенно выше, чем у гальванопокрытий. Более высокая защитная способность последних объясняется тем, что они, во-первых, являются более чистыми в химическом отношении, а, во-вторых, обладают более мелкозернистой и плотной структурой. И то, и другое, как известно, тормозит коррозионные процессы.

Таким образом, цинковые гальванопокрытия толщиной 40 мкм и выше, осаждённые на сталь из цинкатного электролита со специальной добавкой, могут на практике эффективно заменять более толстые покрытия, полученные способом горячего цинкования.

*Список литературы:*

1. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. / Справочник. / В 2 т. / Под. ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 688 с.

## ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА СВОЙСТВА СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ

Богомазова Н.В., Жарский И.М.

*Белорусский государственный технологический университет, Свердлова 13а, г. Минск, 220006 Республика Беларусь, +375447582622; nbogom@open.by*

В данной работе исследовались композиционные гальванические покрытия (КЭП) на основе серебра, содержащего наноразмерные алмазные (НДА) включения. Объектами исследования являлись фольгированные пленки серебра толщиной 15 мкм, полученные на полированных титановых подложках с помощью электролитического осаждения при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup> из цианистого электролита, содержащего синтезированные по детонационной технологии алмазные частицы размером 4–6 нм с концентрацией от 0,5 до 5,0 г/л.

Результаты исследования состава КЭП с помощью рентгеновского микроанализа указывают на то, что коэффициент включения алмазной фазы в серебро при гальваническом осаждении варьировался от 0,06 до 0,09 (табл.1). В наших экспериментах максимальное содержание наноалмазов в серебре составляло около 6 ат.%. Электронные изображения поверхности покрытий свидетельствуют о полидисперсном состоянии углеродной фазы. Размер наиболее крупных алмазных агломератов составил 0,07–0,3 мкм. Рентгенограммы покрытий позволили идентифицировать присутствие только серебряной фазы и зафиксировать уменьшение межплоскостных расстояний гранецентрированной кубической решетки металла. Данные расчета параметра кубической решетки подтвердили литературные сведения об увеличении его значения с введением НДА в серебро. В наших экспериментах максимальное увеличение параметра решетки составило 1,3%.

В рамках изучения физических свойств полученных покрытий нами были проведены исследования термоэлектрических свойств образцов КЭП. Температурные зависимости коэффициента Зеебека имели известный возрастающий характер. В нашем случае образцы проявили более сильную температурную зависимость термо-ЭДС по сравнению с литературными данными для металлургического серебра.

Зафиксирована тенденция к увеличению абсолютных значений коэффициента Зеебека с ростом количества НДА в покрытии (табл. 1).

Измерения микротвердости покрытий указывают на невысокие показатели для чистых серебряных образцов. С увеличением концентрации НДА микротвердость увеличивалась. В наших исследованиях при изначально невысокой твердости образцов включение НДА на уровне 6 ат.% позволило увеличить микротвердость серебряного покрытия в 2,4 раза (табл.1).

Проведены исследования склонности серебряных образцов к потускнению в серосодержащей среде, что важно при использовании таких покрытий в качестве электропроводящих поверхностных слоев, например, в полупроводниковых приборах. Исследование спектров отражения КЭП в видимом диапазоне спектра электромагнитного излучения указывают на значительное (в 3-4 раза) уменьшение коэффициента отражения образцов при выдержке их в серосодержащей среде в течение 20 часов. Полученные зависимости коэффициента отражения от концентрации НДА в покрытии носят немонотонный характер как для исходных образцов, так и для образцов после выдержки в серосодержащей среде. Однако можно отметить тенденцию к уменьшению степени потускнения при введении НДА в серебряное покрытие. Интерпретация данных результатов осложнена суммарным влиянием на оптические свойства КЭП как присутствия алмазных включений, так и процесса сульфидирования поверхности серебра в соответствующей среде.

**Табл.1.** Зависимость свойств КЭП серебро-НДА от содержания алмазов

Содержание НДА в электролите, ат.% (относительно Ag)	Содержание алмазов в покрытии, ат.% (относительно Ag)	Микротвердость, кГс/мм·мм	Коэффициент Зеебека, мкВ/К	Коэффициент отражения при $\lambda=360$ нм, %	
				Исходный	После обработки паром в $H_2S$
0	0	51,21	5,81	74,416	19,639
16,6%	1,06%	57,44	5,71	73,233	19,231
28,5%	1,49%	69,16	6,52	59,15	24,588
48,9%	2,85%	80,13	5,82	96,445	30,321
61,5%	3,76%	101,8	6,74	101,42	20,386
66,7%	6,03%	120,6	7,15	50,193	15,094

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМОВ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТНЫМ ПЛАСТИЧЕСКИМ ДЕФОРМИРОВАНИЕМ ОТВЕТСТВЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ ГТД**

Букатый А.С.

*Ярославский государственный технический университет  
150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88  
т. (4852) 441519. info@ystu.ru*

Важной задачей машиностроения является выпуск деталей, отвечающих заданным требованиям по точности и долговечности при минимальной трудоемкости. Современное технологическое оснащение позволяет решать указанные задачи путем исследования поверхностного слоя деталей и формирования в нём оптимального НДС на заключительных стадиях технологического процесса, что особо актуально при изготовлении тонкостенных ответственных деталей. Разработанный подход к оптимизации НДС поверхностного слоя представляет собой систему, в основе которой лежит конечно-элементное моделирование технологических остаточных деформаций (ТОД) деталей в зависимости от метода и режима поверхностной обработки. В качестве критерия оптимальности режима используется показатель предела выносливости, при этом основным ограничением является геометрическая точность детали. Последовательность назначения режимов упрочнения заключается в их предварительном исследовании с помощью образцов, по которым строится номограмма зависимости предела выносливости от параметров обработки. Режим, обеспечивающий максимальный уровень предела выносливости подлежит анализу МКЭ. В системе ANSYS разработана и апробирована методика моделирования остаточных напряжений в поверхностном слое деталей после упрочняющей обработки, используемая при анализе ТОД от выбранных режимов упрочнения. Если ТОД превышает допуск режим корректируется по номограмме и расчет повторяется для поиска оптимального соотношения предела выносливости и ТОД, не превышающих технологические допуски. Апробация методики проводилась в производственных условиях на образцах и натуральных деталях.

Погрешность расчета ТОД образцов по разработанной методике не превысила 5%. Применение методики на натуральных деталях позволило снизить ТОД диска турбины с 0.15–0.25мм до 0.05–0.08мм. Модели, позволяют оптимизировать упрочнение, сквозной проклёп кромок лопаток ГТД и другие процессы, связанные с образованием ОН вследствие деформирования поверхностного слоя или нанесения покрытий.



## **ПРОБЛЕМЫ ВЛИЯНИЯ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА НООСФЕРУ**

Варламова И.С., Прушковская Э.В., Краснов Н.С., Варламова С.И.

ООО НПП «Экопрогресс»; 248033, г. Калуга, ул. Ген. Попова, д. 10, корп. 1;  
тел./факс: (4842) 728908; тел.: 89109119373; krasnov.1935@mail.ru

Современное состояние окружающей среды в промышленных регионах попрежнему остается сложным. Попытки решить экологические проблемы в машиностроении с помощью административно-правовых и экономических методов государственного регулирования, которые делаются на протяжении уже не одного десятилетия, не приводят к заметному улучшению состояния окружающей среды и становятся фактором ослабления экономической устойчивости предприятий. Очевидна необходимость принципиально новых подходов к решению экологических проблем, позволяющих обеспечить экологическую устойчивость машиностроительных предприятий, на которых основными загрязнителями воздушного и водного бассейна являются гальванические производства. Гальванические производства загрязняют окружающую среду тяжелыми металлами, кислотами, щелочами, другими органическими и неорганическими соединениями. С этой целью предлагается рассматривать данные предприятия и ее взаимосвязь с окружающей средой как частью ноосферы, которое всецело и органично вписывается в ее определение. Ноосфера - сфера взаимодействия общества и природы, в границах которой разумная человеческая деятельность становится определяющим фактором развития (эта сфера обозначается также терминами антропосфера», « биосфера », «биотехносфера »). Исходя из определения ноосферы считаем необходимым рассматривать экологическую составляющую предприятий и ее влияние на окружающую среду составной частью ноосферы. Измененная под воздействием производственного процесса природная среда в свою очередь оказывает негативное влияние на подсистемы предприятия. Между предприятием и окружающей средой таким образом оказывается чрезвычайно тесная связь- качество окружающей среды влияет на эффективность функционирования предприятия и одновременно предприятие обеспечивает определенное качество природной среды. Статистические исследования позволяют установить

прямую зависимость между экономическим ростом (на макроуровне), деятельностью машиностроительных предприятия (на микроуровне) и состоянием окружающей среды с одной стороны и ухудшением его состояния и увеличением затрат на производство. Состояние окружающей среды описывается такими характеристиками как: биологический цикл, гомеостаз экономических систем, уровень загрязнения различных элементов биоценозов. Оно зависит так же и от состояния экономики. Отсюда, обратные связи, возникающие между экономикой и природной средой, которые имеют четкую количественную определенность. Управление предприятием как элементом эколого-экономической системы обуславливает необходимость выделения в рамках его подсистем экологической составляющей. Необходимость такого подхода объясняется тем, что в результате при преобразовании материалов, сырья, энергии, другими словами, в результате взаимодействия технической, социальной и экономической подсистем, влияние предприятия на окружающую среду чаще имеет негативный характер из-за выбросов загрязняющих веществ. Производственные процессы, действия сотрудников следует рассматривать как факторы влияния машиностроительных предприятий на окружающую среду. Действия могут быть механическими, термическими, электрическими, акустическими, радиологическим, химическим, оптическими, физиологическими и другие. Реальный ущерб от деятельности предприятия может выражаться множеством факторов.

Анализ результатов наших исследований дает основание для вывода о необходимости предварительного этапа, который должен включать действия по следующим направлениям:

1. Оказание помощи машиностроительными предприятиями со стороны общественных экологических организаций, консалтинговых фирм, а также уполномоченных природоохранных органов в формировании политики, направленной на увеличение экологической эффективности производства.

2. Разработка методической базы и введение в деятельность предприятий экологического аудирования.

3. Содействие региональных и местных органов власти и природоохранных органов в создании взаимовыгодных условий для развития экологически и экономически эффективного производства. В данном случае речь может идти о формировании и реализации механизма льготного расчета платежей за загрязнение окружающей природной среды на предприятиях.

## СОВРЕМЕННЫЕ НЕСТАНДАРТНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ ТВЕРДОГО ХРОМИРОВАНИЯ

Василевский В.В., Ким В.Е., Кузнецова С.Н., Тихомиров А.Н.

ЗАО «ГальваноХром», г.Санкт-Петербург, Уманский переулок, д. 71,  
8(812)3369382; 8(812)2260363; [galvanochrom@yandex.ru](mailto:galvanochrom@yandex.ru)

Принудительные околоэлектродные возмущения изменяют характер и состав прикатодных слоев, что может быть использовано для усовершенствования гальванических процессов с созданием нестандартных технологий.

В качестве нестандартных процессов и оборудования хромирования рассмотрена следующая гальванообработка – в протоке электролита, с неполным погружением и вращением детали, с движущимися электродами или экранами, а также гальваноохонингование, применяемые с целью повышения скорости осаждения и равномерности хрома, осаждения зеркального покрытия без механической обработки, энергосбережения.

Рассмотрены технология и оборудование скоростного точного хромирования при плотности тока 100–200 А/дм<sup>2</sup>, скорости осаждения хрома 1–4 мкм/мин, скорости протока 3–5 м/с применительно к внутренней поверхности труб с соотношением  $d : L \geq 1 : 100$ , цилиндров, поршневых колец.

Предложены технология и оборудование твердого зеркального хромирования способом гальваноохонингования при плотности тока 60–80 а/дм<sup>2</sup>, температуре 55–60<sup>0</sup>С, давлении хонов 1100 г/см<sup>2</sup> с обеспечением шероховатости Ra 0,02 мкм при исходной шероховатости основы Ra 0,63 мкм для прокатных валков и барабанов  $f$  до 1500мм металлургического производства, штоков автомобильного и автокранового назначения.

Разработаны технология и оборудование размерного хромирования с неполным погружением и вращением деталей при погружении их на 1/2 – 1/8 часть диаметра, скорости вращения 10–60 об/мин для штоков гидроцилиндров, оправок металлургического трубного производства длиной 11500 – 18000 мм, пробок шаровых газовых

кранов Ду до 1400 мм с использованием маломощных источников тока и горизонтальных ванн.

Предложены технология и оборудование наружного и внутреннего хромирования с движущимися катодом (анодом), экранами при режимах осаждения: - плотность тока 60-150 А/дм<sup>2</sup>, температура 55-70<sup>0</sup>С, скорость движения катода (анода, экрана) – 40-120 мм/мин для покрытия габаритных штампов, валов и цилиндров.

Нестандартное (нестационарное) оборудование включает в себя баки с технологическими растворами, ванны в которые помещаются покрываемые детали и заполняемые растворами на время гальванообработки, гидравлической, электрической, программной и механической системами.

В случае внутреннего хромирования ванной-«ячейкой» является внутренний объем детали.

Использование нестандартных процессов и оборудования может быть адаптировано к гальваническому осаждению других металлов.

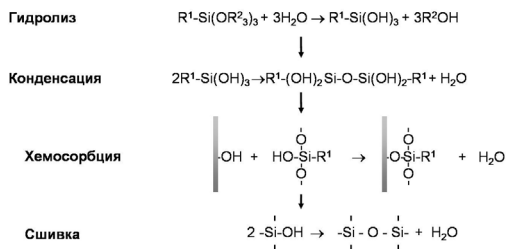
## ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ И ПРЕИМУЩЕСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ В ПРОЦЕССАХ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ

Виллумаит Т., Савченко Д.

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

Новые технологии на основе кремнийорганических соединений позволили осуществить революцию в области обработки поверхности перед покраской. По сравнению с широко используемой и хорошо известной технологией нанесения слоя фосфатов цинка и никеля, новый способ обработки поверхности достаточно прост в применении, позволяет получать высокое качество покрытия и при этом экономически выгоднее. Эти преимущества новой технологии подтверждаются не только многолетними исследованиями лабораторных образцов, но и уже достаточно большим количеством потребителей, которые начали использовать ее в своих процессах нанесения покрытий.

Основа покрытия – полимер из кремнийорганических соединений, структурной единицей которого является фрагмент R-Si(-O-)3. При этом взаимодействие слоя полимера с поверхностью металла осуществляется посредством прочных ковалентных связей -Si-O-Me (рис.1). В радикал R добавляются специальные функциональные группы, которые обеспечивают прочное соединение с тем или иным типом лакокрасочного покрытия (ЛКП). Таким образом обеспечивается высокая адгезия слоя как к подложке, так и к ЛКП.



**Рис.1.** Схема образования кремнийорганического покрытия на поверхности металла

Толщина образующегося покрытия находится в диапазоне от 30 до 150 нм, что существенно ниже, чем для фосфата цинка (1-2 мкм). Это позволяет существенно уменьшить расход продукта и в результате приводит к уменьшению стоимости обработки квадратного метра поверхности. Кроме этого, существуют и другие преимущества использования новой технологии.

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

Так как процесс ведется при более высоких рН по сравнению с цинковым фосфатированием, происходит минимальное травление субстрата и, следовательно, значительно снижается образование шлама в рабочей ванне. Концентрация ионов тяжелых металлов в сточных водах очень мала. Эти качества позволяют существенно сократить расходы на обработку сточных вод, удаление шлама, а также позволяют экономить воду за счет многократного ее использования.

За счет перечисленных преимуществ предприятия, которые перешли на новую технологию, экономят до 30 % расходов на кв. метр обрабатываемой поверхности. Сокращаются также затраты на проектирование и строительство новых линий, так как уменьшается количество стадий при использовании новой технологии нанесения покрытий.

Многочисленные коррозионные и климатические испытания доказали, что стойкость нового кремнийорганического покрытия к воздействию агрессивных сред не уступает стойкости покрытий из фосфатов цинка. В совокупности с целым рядом преимуществ новой технологии это дает основание ожидать, что в будущем она будет все сильнее вытеснять традиционную и проверенную, но не безупречную с точки зрения затрат и экологической безопасности, технологию цинкфосфатирования. Дальнейшие исследования, проводимые в данном направлении, а также обобщение опыта успешного применения новой технологии будут этому только способствовать.

## **ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ. МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

Виноградов С.Н., Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю.

*Пензенский государственный университет, ул. Красная 40, Пенза, 440026,  
Россия телефон / phone: (841-2) 368270 телефакс / fax: (841-2) 565122  
e-mail: pyp@pnzgu.ru*

Физико-механические и химические свойства гальванических покрытий (коррозионная стойкость, микротвердость, паяемость, переходное электрическое сопротивление, пористость и др.) являются важной характеристикой качества, и обуславливают область их применения.

Развитие техники требует необходимости разработки гальванических покрытий обладающих высокой износостойкостью. В [1] приводятся методы определения некоторых функциональных свойств покрытий, однако, метод определения износостойкости в данном источнике не рассмотрен. Это обстоятельство и послужило причиной написания данной работы.

Как показали многочисленные исследования [2, 3] определение износостойкости покрытий можно проводить на установке, описанной в [4].

Образец с известной толщиной покрытия устанавливается на горизонтальной подвижной плоскопараллельной площадке, которая совершает возвратно-поступательное движение при помощи электродвигателя. Перпендикулярно к центру образца располагается бронзовый цилиндр-наконечник диаметром 1 мм, который закрепляется на стержне. В верхней части стержня предусмотрена площадка для размещения разновесов, таким образом можно проводить исследования при различных значениях нагрузки. Стержень расположен в сепараторе, что обеспечивает плавное перемещение бронзового наконечника в вертикальном направлении.

Измеряемым показателем является число двойных возвратно-поступательных движений образца с покрытием, которое затрачивается до обнаружения основы металла и пересчитанное к толщине покрытия равному 1 мкм.

На результаты исследования существенное влияние оказывает шероховатость поверхности образца с покрытием. В приведенных исследованиях гальванические покрытия наносились на образцы из меди марки М1 или М00 размером 10\*30 мм и толщиной 0,3-0,5 мм с шероховатостью поверхности  $R_z$  равной 2,5-0,63 (8-9 класс) [5].

В работах авторов данной статьи проведены исследования износостойкости гальванических покрытий палладием, индием, никелем, оловом, цинком, висмутом, кадмием и сплавами на основе данных металлов с использованием описанного выше метода. Получены зависимости износостойкости от режимов электролиза (стационарного и импульсного), состава электролита, состава сплава, нагрузки на цилиндр-наконечник.

Используя предложенную методику можно достаточно быстро получить количественную оценку износостойкости покрытий, причем авторами отмечается высокая воспроизводимость результатов, особенно при значительном отличии цветов металла-основы и покрытия.

#### *Литература*

1. ГОСТ 9.302-88. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. - М.: Изд-во стандартов, - 1988. - 65 с.
2. Виноградов С.Н. Электроосаждение сплавов палладия.- Саратов: Изд-во Саратовского ун-та.1978.-92 с.
3. Перельгин Ю.П. Электроосаждение, свойства и область применения индия и его двойных сплавов. - Пенза: Изд-во Пенз. политехн. ин-та, 1993.84 с.
4. Виноградов С.Н., Шумилина Н.И. Электроосаждение сплава палладий-кадмий из аммиачно-трилонатного электролита. //Защита металлов. 1976. Т.12. №4. С. 482-484.
5. ГОСТ 1173-2006. Фольга, ленты, листы и плиты медные. Технические условия. Москва. Стандартинформ. 2007, с.27.



## **ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЯ СПЛАВОМ КОБАЛЬТ – МЕДЬ ИЗ СУЛЬФАМИНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

Виноградов С.Н., Токарев Д.Д.

*Пензенский государственный университет, 440026, г. Пенза,  
ул. Красная 40. e-mail: hms@pnzgu.ru, тел. 8(8-412)36-82-30*

В последнее время в гальванотехнике уделяется большое внимание созданию и внедрению в производство новых, экологически более безопасных технологий, обеспечивающих снижение электропотребления и материалоемкости. При этом постоянно повышаются требования к свойствам электрохимических покрытий, и расширяется их область применения. Это обусловлено решением новых проблем в приборостроении, автомобильной промышленности и др.

Гальванические покрытия сплавом кобальт-медь используют для восстановления изношенных деталей, обеспечения пайки, для электрических слаботочных контактов, а также для устранения коррозии металлов. Они в большинстве случаев позволяют заменить дефицитные металлы распространенными, благородные – неблагородными. По коррозионной стойкости, чистоте, механическим свойствам и экономичности гальванические покрытия превосходят все остальные. Возможность регулировать толщину слоя изменением плотности тока и продолжительностью процесса, а также уменьшить расход цветных металлов, выгодно отличает гальванический метод покрытия от других.

Кобальтовые покрытия отличаются высокой износостойкостью. Ввиду высокой стоимости, кобальтовые покрытия не используют для антикоррозионных целей и не применяют в качестве конструктивных материалов, а используют для приготовления рефлекторов, зеркал, ювелирных изделий [1].

Кобальтовые покрытия могут быть осаждены из хлористых, фторидных, серноокислых, сульфаминовых и других электролитов [2]. Сплав кобальт-медь применяют в качестве защитных, защитно-декоративных, а также специальных износостойких покрытий.

В литературе известны электролиты для получения покрытий сплавом кобальт-медь, но большинство из них по ряду технологиче-

ских показателей (физико-механические свойства получаемых покрытий, рабочая плотность тока, выход по току, рассеивающая способность и др.) не соответствуют современным требованиям гальванического производства. В связи с этим разработан электролит на основе сульфаминовой кислоты.

Электроосаждение сплава проводилось в термостатированной ячейке с одновременным применением медных и кобальтовых анодов. Применение данного электролита позволило повысить скорость осаждения за счет увеличения рабочей плотности тока, а также улучшить качество и физико-механические свойства покрытий.

В зависимости от состава сплава покрытия имеют различный цветовой оттенок, от медно-розового до светло-серебристого. Покрытия сплава содержащие менее 20% меди имеют светлый вид с глянцевой поверхностью.

Было установлено, что температура и pH электролита также влияют на внешний вид покрытий. С повышением температуры увеличивается рабочий диапазон плотностей тока получения глянцевых светло-серебристых покрытий. При увеличении pH, в покрытии уменьшается содержание меди в результате образования более прочных комплексов меди с сульфаминовой кислотой.

С увеличением плотности тока увеличивается содержание кобальта в сплаве, что объясняется сдвигом потенциала катода в сторону более отрицательных значений. При плотности тока от 1 до 4 А/дм<sup>2</sup>, температуре 40°C и pH равной 6, содержание кобальта в сплаве возрастает от 47 до 85%, выход сплава по току понижается с 98,5 до 95,5%.

Таким образом, сульфаминовый электролит позволяет получать мелкокристаллические декоративные покрытия сплавом кобальт-медь с различным внешним видом: от розово-медного до светло-серебристого, в зависимости от состава сплава. Покрытия являются износостойкими с низким значением переходного электросопротивления, что позволяет применять их для электрических слаботочных контактов в замен драгоценных металлов и увеличивать надежность и срок службы электронной аппаратуры.

#### *Список использованных источников*

1. Мельников П.С. справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1979. – 296 с., ил.
2. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах/Под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985 – Т. 1. 1985 240 с., ил.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Виноградов С. Н., Панидов А.Е.

*Пензенский государственный университет, 440026, г. Пенза,  
ул. Красная, 40. e-mail: hms@pnzgu.ru, тел.: 8(8-412)36-82-30*

Одним из приоритетных направлений современного гальванического производства является изучение закономерностей формирования структуры композиционных материалов. Это обусловлено как интересом к фундаментальным проблемам создания многокомпонентных систем, так и широтой их применения на практике в самых различных отраслях техники, технологии и машиностроения. Поэтому разработка принципиально новых технологических процессов формирования структуры композиционных систем является перспективным направлением.

Как известно, композиционные материалы – это гетерофазные системы, полученные из двух и более компонентов с сохранением индивидуальности каждого отдельного составляющего. В большинстве своем твердотельные композиты представляют собой матрицу, в объеме которой определенным образом распределена вторая фаза. Матричными материалами могут быть металлы и их сплавы, органические и неорганические полимеры, керамика и другие вещества. Усиливающими или армирующими компонентами являются как нитеобразные волокна, так и мелкодисперсные частицы различной природы [1].

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП), содержащие в качестве второй фазы твердые оксиды, карбиды, нитриды металлов, твердые смазки используются для придания поверхностям деталей машин необходимых механических свойств: твердости, абразивной стойкости (сопротивление износу), жаропрочности и др.. В основном упрочнение поверхностей прессформ, штоков, поршневых колец осуществляется нанесением хромовых покрытий, служебные свойства которых могут быть улучшены путём соосаждения с хромом частиц дисперсной фазы [2].

С целью изучения свойств композиционных хромовых покрытий электроосаждение ведется при постоянном перемешивании из электролита следующего состава (г/л):

$\text{CrO}_3$  – 250;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 1.5;  $\text{SiO}_2$  – 15÷30;  
режим осаждения  $i_k$  – 20÷50 А/дм<sup>2</sup>; t – 40-45°С.

Испытания на износостойкость проводились на установке торцевого трения скольжения в условиях сухого трения.

Конструкция установки включает в себя лоток, совершающий возвратно-поступательные движения, на котором закрепляется образец. Индентор из закаленной стали диаметром 1 мм давит на образец с нагрузкой 4Н.

Предварительные испытания показали высокую износостойкость хромового композиционного покрытия с частицами оксида кремния. Данный эффект достигается благодаря повышенной твердости материала и взаимодействия трущихся поверхностей посредством внедренных твердых частиц.

Показано, что композиционные покрытия на основе хрома с внедренными твердыми частицами обладают значительно увеличенной износостойкостью при тяжелой нагруженности поверхностей в условиях сухого трения. Следовательно, электрохимические композиционные покрытия с внедренным твердофазным оксидом кремния рекомендуется использовать для деталей машин и аппаратов, работающих с твердой абразивной средой, с целью увеличения срока службы.

#### *Список использованных источников*

1. Сайфуллин Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. М.: Химия, 1972. 168 с.

2. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия, 1983. 304 с.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА МЕДЬ-ОЛОВО ПРИ НАЛОЖЕНИИ ПЕРЕМЕННОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Виноградов С. Н, Глебов М. В, Наумов Л. В.

*Пензенский государственный университет, 440026, г. Пенза,  
ул. Красная 40; e-mail: hms@pnzgu.ru, тел. 8(8-412)36-82-30*

Гальванические покрытия сплавом медь-олово может быть применено как защитно-декоративное покрытие, так и износостойкое с высоким значением переходного электросопротивления.

Электроосаждение металлов и сплавов в ряде случаев сопровождается трудностями, связанными с диффузионными ограничениями. При покрытии сплавами диффузионные ограничения резко ухудшают качество наносимых покрытий. Поэтому с целью улучшения качества покрытия, и повышения скорости процесса нами предложено ведение электролиза при наложении на электролит переменного магнитного поля.

Изучение закономерностей электроосаждения сплава медь-олово проводилось из электролита следующего состава, (г/л): медь сернокислая 20-25, олово сернокислое 3-10, аммоний щавелевокислый 45-55, ацетат натрия 15-25, желатин 0,1-0,2, антиоксидант 0,5, ванилин 0,5, рН 3,5 - 6, катодная плотность тока 0,2-0,7 А/дм<sup>2</sup>.

Концентрация олова в электролите, плотность тока и температура электролита значительно влияют на состав сплава, выход по току сплава и качество покрытия.

С увеличением концентрации сульфата олова в электролите от 3 до 10г/л, при концентрации сульфата меди 20 г/л, плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> и температуре 20°С содержание олова в сплаве возрастает от 19 до 30%, выход сплава по току повышается с 95 до 99%.

С повышением плотности тока с 0,2 до 0,6 А/дм<sup>2</sup> при концентрации сульфата олова в электролите 6 г/л и концентрации сульфата меди 20 г/л, наблюдается рост содержания олова в сплаве с 9 до 27 % и понижение выхода по току с 99 до 96 %, что связано со смещением потенциала электрода в отрицательную сторону. Блестящие золотистые-жёлтые покрытия были получены при плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup>.

Увеличение температуры электролита с 20°С до 40°С при плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> приводит к незначительному понижению выхода

по току с 97% до 95,5%. Рост температуры с 20°C до 40°C при плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> приводит к снижению содержания олова в сплаве с 24 % до 18 %. Уменьшение содержания олова в сплаве связано со смещением потенциала электрода в сторону потенциала выделения меди с увеличением температуры электролита.

Понижение рН с 5,5 до 3,5 при температуре 20°C, плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> наблюдается снижение выхода по току с 97% до 95,5% и уменьшение содержания олова с 26% до 17%. Увеличение рН с 5 до 6 ведёт к быстрому окислению олова и соответственно к снижению выхода по току. Блестящие золотисто-жёлтые покрытия были получены при рН 4,5–5.

При наложении на электролит переменного магнитного поля наблюдается изменение состава сплава, выхода по току сплава и качества покрытия, по сравнению со стационарным режимом.

С увеличением концентрации сульфата олова в электролите от 3 до 10 г/л, при концентрации сульфата меди 20 г/л, плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> и температуре 20°C содержание олова в сплаве возрастает от 20 до 36%.

С повышением плотности тока с 0,2 до 0,6 А/дм<sup>2</sup> при концентрации сульфата олова в электролите 6 г/л и концентрации сульфата меди 20 г/л, наблюдается рост содержания олова в сплаве с 13 до 30 %.

Повышение температуры с 20°C до 40°C при плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> приводит к снижению содержания олова в сплаве с 34 % до 27 %, выход сплава по току понижается со 100% до 96%.

При снижении рН с 5,5 до 3,5 при температуре 20°C, плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> наблюдается снижение содержания олова с 29% до 23%.

Выход по току при всех рассмотренных рН и содержаниях сульфата олова близок к 100%. Блестящие золотисто-жёлтые покрытия были получены при плотности тока 0,5-0,6 А/дм<sup>2</sup>. При плотности тока выше 0,7 осаждаются тёмные порошкообразные покрытия.

Таким образом, можно сделать вывод, что наложение на электролит магнитного поля повышает выход по току, рабочую плотность тока и улучшает внешний вид.

#### **Список использованных источников**

1. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах/Под ред. М. А. Шлугера. – М.; Машиностроение, 1985.
2. В.В. Бондарь, В.В. Гриница, В.Н. Павлов. Электроосаждение двойных сплавов. (Итоги науки и техники), 1979, 16, 329 с.
3. Электролитическое осаждение сплавов/Под ред. В. А. Аверкина. – М.; Машгиз, 1961.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЕДИНЕНИЙ МОЛИБДЕНА НА ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЕВЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ КИСЛОГО СУЛЬФАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

Вихарев А.Н., Кошель С.Г., Соболева Е.С., Доброхотов В.Б.

*Ярославский государственный технический университет, 150053 г.  
Ярославль, Московский пр-т, д. 88, тел./факс: 8-4852-44-08-10,  
real\_next@mail.ru*

Увеличение износостойкости металлических покрытий в узлах трения является актуальной задачей для современной технологии. Проблемы трения и износа одни из глобальных проблем мировой науки. Они, как и проблема коррозии металлов, важнейшие факторы, определяющие надежность и долговечность машин и механизмов, стали острейшими в последние годы в связи с широким развитием машиностроения, новейших отраслей науки и техники, которые к тому же с годами все более и ускореннее ожесточаются и обостряются.

Известно, что 80 % отказов машин и механизмов в работе происходит в результате износа деталей в узлах трения.

Основным покрытием для увеличения износостойкости металлических покрытий является хромовое. Однако, высокая токсичность и канцерогенные свойства электролитов шестивалентного хромирования заставляют искать ему замену. Альтернативными покрытиями могут стать сплавы никеля с тугоплавкими металлами: W и Mo. Эти сплавы коррозионностойки в среде неокисляющихся кислот и щелочей, обладают значительной микротвердостью 5-14 ГПа. Ni-Mo сплавы обладают таким важным свойством как низкий коэффициент трения о сталь и чугун в агрессивных средах.

Для решения проблемы использования новых материалов, с целью управления антифрикционными свойствами в узлах трения машин и механизмов, был проведен ряд исследований, основной целью которых являлось исследование влияния соединений молибдена на электроосаждение никелевых покрытий из кислого сульфатного электролита Уоттса, как наиболее распространенного, стабильного и простого в приготовлении.

В работе применялись электролиты с содержанием в них молибденовокислого натрия в количестве от 1 до 10 г/л. В ходе эксперимента

установлено, что оптимальными характеристиками обладают покрытия, полученные из электролита с содержанием соли молибдена около 1 г/л. Увеличение содержания молибденовокислого натрия в электролите приводит к ухудшению качества получаемых образцов покрытий.

Для нахождения оптимальных режимов электролиза проводились процессы электроосаждения при плотностях тока 0,5...10 А/дм<sup>2</sup> на различную толщину. В результате эксперимента был найден диапазон плотностей тока 3...8 А/дм<sup>2</sup>, при использовании которого покрытия обладают наилучшими свойствами (адгезия, однородность структуры, равномерность свойств по толщине и площади поверхности).

В работе исследована зависимость выхода по току от плотности тока и времени процесса электроосаждения. Определено что на исследуемом диапазоне плотностей тока 3...10 А/дм<sup>2</sup> выход по току гальванического покрытия никель-молибден составляет 95-100%. Изменение времени процесса электроосаждения существенно не влияет на выход по току никель-молибденовых покрытий.

В ходе работы изучен состав покрытий, полученных из никелевого электролита с добавлением молибденовокислого натрия. Для определения содержания молибдена в покрытии выбран фотометрический роданидный метод. Результаты показали, что в диапазоне плотностей тока 3...10 А/дм<sup>2</sup> содержание молибдена по массе составляет порядка 5 %. Содержание молибдена в катодном осадке практически не зависит от плотности тока процесса электроосаждения и незначительно снижается при увеличении продолжительности данного процесса.

Для оценки свойств, таких, например, как микротвердость, были получены образцы катодных гальванических покрытий состава никель-молибден при различных режимах осаждения (плотность тока 3...10 А/дм<sup>2</sup>, время, соответствующее расчетному времени нанесения никелевых покрытий на толщину 10...30 мкм, температура 25 °С). Установлено, что гальванические покрытия, полученные из электролитов с добавлением солей молибдена, обладают твердостью в 1,5-2 раза выше, чем аналогичные никелевые покрытия, полученные из стандартного электролита Уоттса без добавок.

По результатам работы сделаны следующие выводы: введение в кислый сульфатный электролит никелирования соединений молибдена в количестве около 1 г/л позволяет использовать более высокие плотности тока; получать покрытия состава никель-молибден; получать покрытия с твердостью в 1,5-2 раза превышающую по значениям твердость никелевых покрытий.



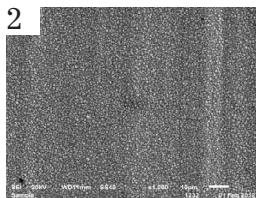
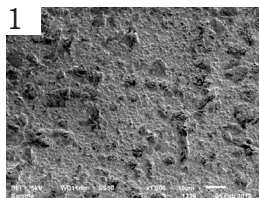
## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ ВТОРОЙ ФАЗЫ

Горелов С.М., Кудрявцев В.Н., Яровая О.В., Гайдукова А.М.

*РХТУ им.Д.И.Менделеева, Москва, 125047, Миусская пл., д.9;  
тел. 8-499-978-5990; e-mail: gtech@muctr.ru*

В последнее время растёт число статей, в которых авторы заявляют о получении наномодифицированных композиционных гальванических покрытий [1]. При этом не учитывают, что порошки наноразмеров, попадая в гальванические электролиты, агломерируются и укрупняются, достигая размеров, не подпадающих под категорию «нано». В большинстве работ вопрос стабилизации порошков в электролитах в наноразмерах даже не обсуждается. В настоящей работе приведены результаты начальных исследований электроосаждения никеля в присутствии стабилизированных наночастиц  $ZrO_2$  и в присутствии нестабилизированных углеродных нанотрубок (УНТ) торговой марки «Таунит»[1]. В обоих случаях электролиты с ультрадисперсными частицами подвергались стандартным методам предварительной обработки, в т.ч. ультразвуковой. В первом случае в качестве второй фазы использовали золь  $ZrO_2$ , синтезированный по методике, описанной в работе [2]. Согласно данным электронной просвечивающей микроскопии частицы золя имеют сферическую форму диаметром не более 6 нм. Размеры золя вместе с сольватной оболочкой и с оболочкой полимера-стабилизатора составляли 300-600 нм. Золь агрегативно устойчив в интервале рН дисперсионной среды от 0,5 до 5,0. В присутствии нитратов и хлоридов как одновалентных, так и двухвалентных металлов золи сохраняют свою агрегативную устойчивость даже в насыщенных растворах. Однако данные золи чувствительны к введению сульфат-аниона. Для обеспечения агрегативной устойчивости золь в присутствии сульфата никеля их стабилизировали гидроксипропилцеллюлозой (ГЭЦ). Никель осаждали в течение 30 минут при  $i_k$  4 А/дм<sup>2</sup> и перемешивании из разбавленного электролита следующего состава: (г/л):  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  110-140;  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  30-60;  $H_3BO_3$  30-40;  $ZrO_2$  0,1; лаурилсульфат натрия 0,05; наночастицы  $ZrO_2$  0,1; стабилизатор ГЭЦ 0,001-0,0015 масс.%; рН 2. Низкая концентрация сульфата никеля и низкое значение рН позволяли сохранить агрегативную устойчивость золя  $ZrO_2$  в электролите в течение нескольких суток. Микротвёрдость осадков, полученных в электролите

с  $ZrO_2$ , несколько снижалась, однако заметно улучшалась морфология поверхности покрытия, что видно из фотографий (увеличение 1000 раз). Значительное разбавление и низкое рН исходного электролита могут быть причиной необычной морфологии полученного из такого электролита осадка.



Морфология поверхности никелевых покрытий, полученных из:  
1. – исходного электролита;  
2. – электролита с добавкой  $ZrO_2$  0,1 г/л

Покрытия с нанотрубками (УНТ) получали при перемешивании из электролита следующего состава (г/л):  $NiSO_4 \cdot 7H_2O$  280,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  50,  $H_3BO_3$  30, рН 4,5 при температуре  $50^\circ C$ , плотности тока  $4 A/dm^2$  в течение 50 минут. Порошок УНТ добавляли в электролит в концентрациях от 0,02 до 0,1 г/л и каждый раз обрабатывали на ультразвуковой установке. Никель осаждали как до фильтрации, так и после фильтрации электролита через фильтры Шотта различных размеров. При любых концентрациях УНТ до фильтрации покрытие получалось шероховатым. Микротвёрдость покрытия не отличалась от микротвёрдости покрытий, полученных из электролита без добавок. Осадки никеля, полученные после фильтрации электролита, не имели дендритов, однако реального повышения микротвёрдости также не наблюдалось.

Концентрация УНТ в электролите, г/л	Микротвёрдость, ГПа
0	2,80
0,02	2,76
0,04	2,80
0,06	3,00

### Литература

1. Ткачёв А.Г., Литовка Ю.В., Дьяков И.А., Кузнецова О.В. Получение наномодифицированных композиционных никелевых гальванических покрытий // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2010. – Т. XVIII. № 1. – С. 17-21.

2. Гаврилова, Н.Н. Синтез гидрозолей  $CeO_2-ZrO_2$  с использованием пептизации при повышенной температуре / Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров // Коллоидный журнал. – 2010. – Т. 72. № 6. – С. 748-754.

## **ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЦИНКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ РАДИОЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ**

Горова Е.Ю., Селиванов В.Н.

*ОАО «ТАЙФУН» 248009, г. Калуга, Грабцевское шоссе, 174  
тел.: (4842) 718-552 e-mail: chemguide@mail.ru,  
Донской государственный технический университет 346000  
г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина 1; e-mail: vn\_selivanov@mail.ru*

Электролитическое цинкование является одним из наиболее распространенных методов защиты стальных изделий от коррозии. Более половины гальванических ванн, работающих в промышленности - это ванны цинкования. Каждый из типов электролитов отличается практически лишь добавками поверхностно активных веществ (ПАВ), которые в основном и определяют эксплуатационные параметры электролитов и свойства гальванопокрытий.

Наиболее перспективными по технико-экономическим показателям являются цинкатные электролиты с добавками органических ПАВ, что обусловлено простотой их состава, легкостью нейтрализации сточных вод, высокими эксплуатационными показателями растворов. Введение ряда органических ПАВ в электролиты позволяет получать полублестящие и блестящие покрытия цинком при комнатной температуре, повысить предельно допустимую скорость электроосаждения и значительно улучшить равномерность распределения металла по поверхности деталей.

В качестве добавок используют органические соединения различных классов, позволяющие проводить электроосаждение в широком диапазоне рабочих плотностей тока: азотсодержащие полимеры и гетероциклы, альдегиды, кетоны, спирты, ароматические соединения и их производные, и их многокомпонентные композиции.

Недостатком большинства цинкатных электролитов с добавками органических ПАВ является невозможность получения равномерных светлых покрытий при низких плотностях тока. Это не позволяет использовать их для покрытия деталей, имеющих сложную конфигурацию.

Как установлено в [1], в цинкатном электролите содержатся коллоиды оксида или гидроксида цинка. Возможно присутствие в электролите также полимерных соединений цинка [2] или им подобных, которые могут доставляться к электроду конвекцией.

При потенциалах электрода  $-1,25 \dots -1,30$  В, когда потенциал восстановления оксидных или гидроксидных соединений не достигнут, коллоиды включаются в покрытие и способствуют образованию областей темных, рыхлых покрытий [3]. Устранить этот нежелательный эффект возможно, вводя в электролиты ПАВ, адсорбирующиеся в области потенциалов от стационарного цинкового электрода в отсутствие тока до потенциала, при котором возможно электрохимическое восстановление коллоидов.

Нами в качестве добавок выбраны четвертичные аммониевые соли и полимерные ПАВ. Как показали предварительные исследования, цинкатные электролиты с указанными добавками позволяют получать равномерные светлые покрытия в диапазоне плотностей тока  $0,1 - 6$  А/дм<sup>2</sup>.

Для оценки возможности использования электролита для цинкования деталей работающих в морской атмосфере нами проведены коррозионные испытания полученных покрытий. Испытания проводили в солевом тумане согласно ГОСТ 9.302–79. Установлено, что защитная способность цинковых покрытий, полученных из цинкатного электролита с добавками, близка к защитной способности покрытий кадмием.

### *Литература*

1. Кудрявцев Н.Т. Условия и причины выделения металлов на катоде в губчатой форме // Тр. совещания по электрохимии. – М.: Изд-во АН СССР, 1953. – С. 256–275.
2. Дмитриенко В.Е., Баулов В.И., Зубов М.С. и др. К вопросу о строении перенасыщенных цинкатных растворов // Электрохимия. Т. 21. – Вып. 3, - 1985. – С. 349 – 351.
3. Селиванов В.Н. Особенности, закономерности электроосаждения металлов из электролитов-коллоидов и технические решения: дис. ... докт. техн. наук. – Новочеркасск, 2002. – 306 с.

## ХИМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ ТИТАНА ВТ1-0

Донцов М.Г., Кузьмичева Е.В., Балмасов А.В.

*ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7,  
тел/факс (4932)327394, e-mail: balmasov@isuct.ru*

Титан и его сплавы находят широкое применение в авиационной промышленности, криогенной технике и технике высоких температур, судостроении и медицине, химическом машиностроении и пищевой промышленности.

Известно, что титан плохо поддается механическому шлифованию и полированию. Альтернативными методами повышения качества поверхности являются электрохимическое и химическое полирование. Процесс химического полирования более производителен по сравнению с электрохимическим и позволяет обрабатывать изделия различной формы и размеров. Кроме этого, химическая обработка производится без тока и, следовательно, не требует применения специальных крепежных приспособлений. К недостаткам химического полирования относят неконтролируемый съем металла, высокую агрессивность растворов, небольшую работоспособность, трудность или невозможность корректировки.

Практически все растворы для химического полирования титана в качестве активатора содержат фторид-ионы, а в качестве окислителя выступают азотная кислота, перекись водорода. Нами был разработан менее агрессивный раствор, содержащий  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  и  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ . Исследования по влиянию различных факторов на технологические показатели процесса химического полирования титана показали, что оптимальные концентрации компонентов находятся в пределах:  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  200 – 250 г/л и  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  60–80 г/л. Обработку следует проводить при температуре 105°C в течение 1–1,5 мин. При этом возможно получить высокое сглаживание поверхности - до  $R_a = 0,09\text{--}0,15$  мкм и степень блеска до 60–80% (исходные значения:  $R_a = 0,69$  мкм,  $\delta = 7\%$ ). При химическом полировании деталей, не требующих высокой степени блеска и имеющих точные размеры, обработку целесообразно проводить при температуре 80–90°C.

Одной из важных характеристик растворов химического полирования является их работоспособность, т. е. площадь, которую можно обработать (отполировать) в литре электролита с требуемым конечным качеством поверхности. В 1 литре свежеприготовленного электролита без корректировки можно обработать изделия общей площадью до 3-4 дм<sup>2</sup>. С целью повышения работоспособности электролита была предпринята попытка его корректировки. В виду того, что на скорость и потенциал растворения титана сильное влияние оказывает содержание фторид-ионов, корректировку проводили 40 %-ной фтористоводородной кислотой.

На рис.1. показано влияние добавки фтористоводородной кислоты на скорость растворения титана и качественные показатели поверхности после полирования.

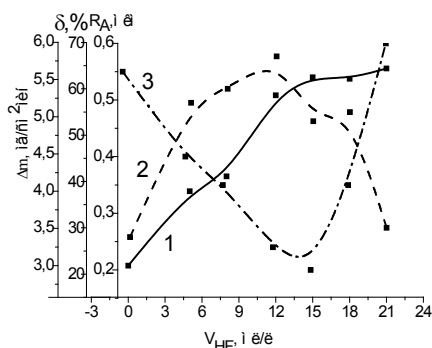


Рис.1. Влияние добавки HF (40 %) в предварительно проработанный электролит (7,5 дм<sup>2</sup>/л) на показатели полирования титана: скорость растворения (1), отражательную способность (2) и шероховатость (3). Исходный состав электролита: NH<sub>2</sub>OH·HCl 250 г/л, NH<sub>4</sub>F·HF 80 г/л. Время полирования 2 мин, температура 80°C

Таким образом, оптимальное количество фтористоводородной кислоты, обеспечивающее наиболее высокую работоспособность электролита, находится в пределах от 8 до 15 мл/л. Однако при накоплении титана в электролите более 12-16 г/л корректировка раствора становится невозможной.

## ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ Ni-RE-B

Дровосеков А.Б., Крутских В.М., Иванов М.В., Алиев А.Д.,  
Чернышев В.В., Пуряева Т.П.

*Учреждение Российской академии наук  
Институт физической химии и электрохимии им. АН. Фрумкина  
119071, Москва, Ленинский просп., 31, Россия*

Покрытия сплавами никеля с рением отличаются многими ценными свойствами, среди которых высокая микротвердость, тугоплавкость, коррозионная стойкость. Одним из методов получения сплавов никеля с рением является химико-каталитический метод, основанный на восстановлении ионов металлов восстановителем, в качестве которого чаще всего используют гипофосфит или борогидрид натрия. При этом получают сплавы Ni-Re-P или Ni-Re-B с содержанием рения до 21 ат.%. В данной работе исследовано химико-каталитическое осаждение и структура покрытий сплавом Ni-Re-B из пиррофосфатного раствора с применением в качестве восстановителя диметиламин-борана (ДМАБ), пока относительно редко используемого в процессах химического никелирования.

Состав раствора (M) и условия химико-каталитического осаждения покрытий Ni-Re-B следующие:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 0,01 – 0,1;  $\text{KReO}_4$  – 0,001 – 0,018;  $\text{K}_2\text{P}_4\text{O}_7$  – 0,3; ДМАБ – 0,05; pH 10; температура 75 °C; соотношение площади покрываемой поверхности ( $\text{дм}^2$ ) к объему раствора (л) (S/V) составляло 0,5 – 1.

Из вышеуказанного раствора при варьировании концентраций солей никеля и рения, а также параметра S/V, были получены покрытия Ni-Re-B с содержанием рения от 4 до 67 ат.%. Содержание бора в покрытиях Ni-Re-B почти не зависит от содержания в них рения и составляет всего несколько десятых долей процента, то есть обнаруживается практически как примесь.

Методом порошковой рентгеновской дифракции исследована структура покрытий Ni-Re-B. Установлено, что легирование 4 и 11 ат.% рения сплава Ni-B приводит к заметному уширению пиков на рентгенограмме, что свидетельствует о переходе структуры от кристаллической к аморфной. Дальнейшее увеличение содержания рения в сплаве Ni-Re-B не сказывается на его структуре, которая остается аморфной.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ С НЕПРОВОДЯЩИМ НАПОЛНИТЕЛЕМ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Залесова О.Л., Соловьёва А.С., Ярославцева О.В.,  
Черетаева А.О., Рудой В.М.

*Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, Тел. (343)3754463, VLMX@rambler.ru*

Введение пигментов и наполнителей в пленкообразователи является основным методом регулирования самых различных свойств лакокрасочных покрытий.

Пленкообразователи, адсорбируясь на поверхности пигментов и наполнителей, образуют граничные межфазные слои, отличающиеся по структуре и свойствам от объемной фазы. Эти межфазные слои влияют на многие свойства лакокрасочных материалов и получаемых из них покрытий. Большое значение имеет количественное соотношение между твердыми частицами и пленкообразователем, т.е. объемная концентрация пигмента (ОКП).

В полимерном связующем формируются каналы, образующиеся по месту дефектов. Последние возникают в период полимеризации пленки в объеме реакционной массы. В результате контакта лакокрасочного покрытия с агрессивной средой, в каналы проникает раствор электролита и появляется проводимость по типу перколяционных кластеров. При наличии в полимерном покрытии непроводящего наполнителя, проникновение электролита происходит дополнительно по границам частиц пигмента с матрицей. Таким образом, в наполненном покрытии природа проводящих каналов и их кластеризация зависят от концентрации наполнителя и его распределения в объеме покрытия.

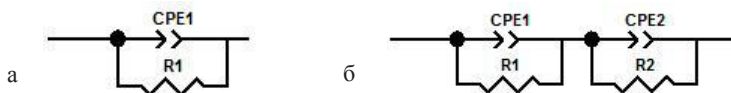
В работе исследованы эпоксидные покрытия толщиной 60-70 мкм с разной степенью наполнения, нанесенные на стальные пластинки. ОКП наполнителя варьировали от 0 до 30%(об.). Рассчитанное по стандартной методике значение критической ОКП составило 25.03%(об.).

Образцы с покрытиями выдерживали в 3% водном растворе NaCl при температуре  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение 10 суток. Импеданс измеряли с интервалом в одни сутки на приборе Solartron  $128^\circ\text{C}$  в диапазоне частот от



2 Гц до 20 кГц. Измерения импеданса осуществляли по трехэлектродной схеме в прижимной электрохимической ячейке. Рабочий электрод имел поверхность 2 см<sup>2</sup>, электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод, а вспомогательным электродом – платина.

Измерения импеданса после выдержки в коррозионноактивном растворе до трех суток, показали, что вид годографа существенно меняется в зависимости от наполненности покрытия. Частотную зависимость импеданса при всех исследованных значениях ОКП удалось описать с помощью эквивалентных схем, представленных на рис. 1. В приведенных схемах звено с индексом элементов 1, описывает состояние связующего, а звено с элементами 2 – границы связующего с наполнителем.



**Рис.1.** Эквивалентные схемы для описания годографов импеданса покрытий:  
а) без наполнителя; б) с наполнителем. CPE – элемент постоянной фазы,  
R – активная составляющая импеданса

Введенный в эквивалентную схему элемент постоянной фазы позволяет учитывать фрактальные свойства системы с распределенными параметрами:

$$Z_{CPE} = T^{-1} \cdot (j\omega)^{-P}, \quad (1)$$

где T – фактор пропорциональности, P – экспоненциальный показатель, определяющий фазовое отклонение.

При анализе изменения величин параметров T и R в зависимости от содержания наполнителя обнаружено, что фрактальный кластер на пороге протекания образуется при концентрации кварца 22%. При этой концентрации наполнителя и выше, в объеме покрытия сосуществуют два типа проводящих кластеров: один, образованный дефектами связующего, а другой, сформированный частицами наполнителя. Установлено также, что фрактальная размерность кластеров, относящихся к связующему, имеет максимальное значение в области ОКП 25%, которое соответствует нарушению сплошности пленкообразующего при достижении величины критической ОКП. Данные о существовании взаимопроникающих перколяционных кластерах в объеме покрытия представляет значительный интерес для определения оптимальной концентрации наполнителя.

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОНАТИРАНИЯ

Ившин Я.В., Кайдриков Р.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Казань, К.Маркса 68,  
e-mail ivshin@kstu.ru, тел. 89173908681*

Важную роль при решении задач защиты металлов от коррозии играют защитные покрытия, использование которых позволяет повысить срок службы металлоконструкций и снизить потери металла от коррозии. В мировой практике, из металлических покрытий, самое широкое применение нашли цинковые, часто получаемые гальваническим способом.

Сегодня для получения локальных покрытий на больших изделиях, восстановления изношенных деталей машин и прокорродировавших участков покрытий применяется способ селективного электронатирания. Метод селективного электронатирания, в отличие от традиционной гальванотехники, не требует применение стационарных ванн, что позволяет производить обработку поверхностей крупногабаритных изделий непосредственно по месту их расположения.

При нанесении цинкового покрытия методом селективного электронатирания на стальную основу большой площади, было замечено существенное самопроизвольное стравливание цинкового покрытия по краям. Это происходит в то время, когда электрод – инструмент находится далеко от края покрытия и этот участок практически катодно не поляризован.

Действительно, цинковое покрытие на стальной основе представляет собой своеобразный гальванический элемент, где анодом служит цинк, а катодом – сталь. Цинк надежно защищает сталь от коррозии, но сам довольно быстро разрушается в присутствии электролита по механизму гальванической коррозии. Было отмечено, что на скорость коррозии цинка существенное влияние оказывает состав электролита. При цинковании широкое применение получили кислые, нейтральные и щелочные электролиты. Каждый из этих видов электролитов обладает своими преимуществами и недостатками.

Целью исследования было изучение влияния состава электролита цинкования на скорость коррозии цинкового покрытия вблизи зоны границы цинк – сталь.

Коррозионную пару имитировали путем двух соединенных между собой через миллиамперметр стального и цинкового электродов, находящихся на определенном расстоянии друг от друга и погруженных в электролит цинкования. Скорость коррозии оценивали путем записи хроноамперограмм. В работе исследованы различные электролиты цинкования на основе сульфата цинка с различными добавками, в том числе и серной кислоты.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что уменьшение расстояния между цинковым и стальным электродами приводит к некоторому увеличению наблюдаемого тока, которое объясняется уменьшением сопротивления электролита. Однако, общая картина практически одинакова. В результате анализа полученных результатов показано, что определяющими факторами значения скорости коррозии цинка являются кислотность электролита и наличие комплексообразующих агентов в растворе.

Для определения влияния кислотности электролита на скорость коррозии цинкового покрытия, в электролит для регулирования рН добавляли серную кислоту. Полученные в ходе эксперимента хроноамперограммы показали, что с ростом концентрации серной кислоты скорость коррозии цинка уменьшается почти линейно в зависимости от рН электролита, при этом на цинковом электроде происходит заметное выделение пузырьков водорода.

Были проведены исследования влияния состава электролита на скорость формирования покрытия и его качество. Показано, что наибольшая скорость формирования покрытия (около 20 мкм/мин), при его удовлетворительном качестве, реализуется в электролитах, в которых скорость коррозии цинка достаточно велика. Из электролитов, где скорость коррозии цинка относительно невелика, как правило, формируются покрытия хорошего качества, но с малой скоростью осаждения. При этом необходимо учитывать, что скорость осаждения покрытия в данной технологии имеет решающее значение.

Поскольку разрешить противоречие между высокой скоростью коррозии цинка и низкой скоростью осаждения покрытия (и, наоборот) путем подбора электролита не удалось, то были предприняты дальнейшие изыскания. В результате желаемый эффект снижения скорости коррозии цинка при одновременно высокой скоростью осаждения покрытия был достигнут путем совершенствования технологического процесса, а именно за счет введения в процесс еще одной дополнительной операции.

## **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, электроснабже-

нию, технике безопасности и др.; разработка, изготовление и поставка основного (электрохимического) оборудования; монтаж и пусконаладочные работы) задач.

В период с 2000 по 2011 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 2011 года сданы в эксплуатацию очистные сооружения ОАО «Авиационная корпорация «Рубин» (г. Балашиха) по очистке сточных вод гальванического цеха от цветных металлов (Ni, Cr(III, VI), Cu, Pb, Fe, Al, Zn) и органических примесей.

Очистные сооружения общей площадью 130 м<sup>2</sup> расположены в отдельно стоящем здании занимают 1-й этаж (площадь – 85 м<sup>2</sup>) и подвальное помещение (площадь – 45 м<sup>2</sup>).

Очистные сооружения предназначены для очистки хромсодержащих и цианосодержащих (сточных вод от соединений хрома (IV, III), цианид-ионов, железа, никеля, кадмия и меди, включающие обезвреживание хроматов и цианидов; электрофлотационное извлечение дисперсной фазы труднорастворимых соединений металлов (железа, никеля, кадмия и меди) в присутствии органического флокулянта (0,1–0,5 г/м<sup>3</sup>) при объёмной плотности тока 50–70 А/м<sup>3</sup>; фильтрационную доочистку сточных вод; сбор и обезвоживание гальваношламов с применением фильтр-пресса; автоматический контроль и управление процессом водоочистки.

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 загрязнённых 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 ультра-фильтрация, 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.АЕ63.В03850).

## **ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОГО РАЗРУШЕНИЯ ХРОМОНИКЕЛЕВЫХ СТАЛЕЙ И МНОГОСЛОЙНЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

Кайдриков Р.А., Виноградова С.С., Исакова И.О., Макарова А.Н.

*Казанский национальный исследовательский  
технологический университет*  
420015, РТ, г. Казань, ул. К.Маркса 68 (843)2314022, (843)2314120  
krust@kstu.ru

Питтинговая коррозия – локальное разрушение металлов в виде отдельных точечных поражений является одним из самых опасных видов коррозии. Разновидностью питтинговой коррозии, имеющей свои особенности, является коррозия многослойных систем (никель – хром, медь – никель-хром и т.п.). Несмотря на имеющийся обширный экспериментальный и теоретический материал, посвященный проблемам питтинговой коррозии, актуальными остаются исследования, направленные на разработку более надежных методов прогнозирования питтинговой коррозии.

Современные системы многослойных покрытий, имеющие большое количество пор в хромовом слое, могут утрачивать декоративные свойства в результате развития разрушений в никелевом слое до их касания. В этом случае хромовый слой, не имея основы, механически разрушается. Какие свойства покрытия утрачивают раньше – защитные или декоративные, зависит от пористости хромового слоя, а также, от толщин никелевых слоев и соотношения скоростей их растворения. Оптимальный срок службы покрытий достигается при условии, когда продолжительность сохранения защитных свойств равна продолжительности сохранения декоративных свойств.

Совокупность свойств покрытий, определяющих их коррозионную стойкость, предлагается оценивать количеством электричества, которое надо затратить на разрушение покрытий до потери ими защитных или декоративных свойств, эту величину предложено называть “коррозионной стойкостью покрытий”. Знание коррозионной стойкости покрытий и характеристики агрессивности коррозионной среды позволяет рассчитать ориентировочный срок службы покры-

тий в условиях эксплуатации. Для получения количественных оценок коррозионной стойкости разработан кулонометрический метод.

Традиционно, при оценке коррозионной стойкости материалов исследователи применяли средние показатели коррозионных разрушений, считая колебания измеряемых величин погрешностью эксперимента. В современных методиках неравномерность коррозионного разрушения металлов считается объективной характеристикой процесса.

Стохастический характер показателя “коррозионная стойкость многослойных гальванических покрытий” обуславливает соответствующий подход к мониторингу качества покрытий по этому показателю. Наибольший интерес при оценке качества многослойных систем представляет значение минимальной коррозионной стойкости покрытий, получаемых по рассматриваемой технологии на конкретных деталях. С целью сокращения объема экспериментальной работы предложен экспериментально-теоретический метод получения покрытия с заданной минимальной коррозионной стойкостью.

Большинство исследований, на базе результатов которых поясняется механизм питтинговой коррозии хромоникелевых сталей, проведено в потенциостатическом режиме, тогда как условия естественной питтинговой коррозии соответствуют гальваностатическому режиму. Информацию о коррозионно - электрохимическом поведении сталей в гальваностатическом режиме поляризации, получают на основании анализа хронопотенциограмм. Процесс питтинговой коррозии рассматривают либо как динамическую систему, описываемую системой нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений, либо как случайный процесс. Во втором случае процесс питтинговой коррозии моделируют как серию событий, которые случайным образом распределены во времени и по металлической поверхности. Делокализовать процесс питтинговой коррозии, обеспечив устойчивое динамическое равновесие процессов зарождения - пассивации питтингов, позволяет гальванодинамический режим в определенном диапазоне частот переменной составляющей тока. Циклический потенциостатический метод мониторинга пассивного состояния хромоникелевых сталей, обеспечивает повышение достоверности результатов, за счет учета инкубационного периода питтинговой коррозии.



## **ФИНИШНЫЕ ПОКРЫТИЯ СЕРЕБРОМ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ**

**Карбасов Б.Г.**, Захарова М.Г., Устиненкова Л.Е.

ООО «ЭДМ-К1», 192029 Санкт-Петербург, Б.Смоленский пр., д.10,  
тел./факс (812)6771723, l.ustinenkova@gmail.com

Выбор финишных покрытий в производстве печатных плат определяется, в первую очередь, требованиями к способам монтажа элементной базы к печатной плате, а также к функциональным свойствам самой печатной платы. Безусловным лидером среди финишных покрытий по универсальности применения в настоящее время является покрытие химический никель – иммерсионное золото (ENIG). Процесс хорошо изучен, применяется на большинстве производств. Однако существенно возросшие за последний год цены на золото вынуждают многих производителей отказываться от этого финишного покрытия.

С целью существенного снижения стоимости покрытия были разработаны технологии финишных покрытий на основе серебра: химический никель – иммерсионное серебро (ENIS), иммерсионное серебро по меди ImAg, специальное гальваническое серебрение по меди и гальваническому никелю. Все покрытия на основе серебра характеризуются высокой электропроводностью, что позволяет рекомендовать их для изготовления как обычных печатных плат, так и плат для СВЧ-техники и антенн. Серебряные покрытия имеют лучшие среди финишных покрытий характеристики пайки, такие как распределяемость припоя, в том числе и не содержащего свинец, прочность на отслаивание, относительный подъем припоя в отверстиях. Такие покрытия паяются с бескислотными флюсами, подвергаются различным видам сварки, что позволяет использовать их при производстве печатных плат с различным видом монтажа элементов.

Рекомендуемая толщина иммерсионных покрытий на основе серебра 0,1 – 0,2 мкм, гальванических – 1 – 6 мкм.

Получение оптимальной толщины иммерсионного серебряного покрытия в технологиях ENIS и ImAg, которое обеспечивает надежную пайку, определяется такими факторами, как состав раствора и

условия осаждения. Технология финишного покрытия химический никель – иммерсионное серебро включает в себя три основные технологические операции:

- осаждение химического покрытия никель фосфор (содержание фосфора в сплаве 8-10%) толщиной не менее 4 мкм из слабокислого раствора при температуре 80–90<sup>0</sup>С;

- активация в специальном растворе при температуре 60<sup>0</sup>С;

- осаждение иммерсионного серебра из растворов, содержащих соль серебра 0,3 г/л (по металлу) при рН = 8,0-8,5 и температуре (20-40)<sup>0</sup>С.

Технология иммерсионного серебра ImAg не требует осаждение химического покрытия никель-фосфор. Осаждение происходит напрямую по медной поверхности из растворов, содержащих в качестве комплексообразователя тиомочевину. Процесс ImAg включает в себя следующие операции:

- обезжиривание медной поверхности в кислом растворе в присутствии поверхностно активных веществ;

- активация в растворе осветления;

- осаждение иммерсионного серебра из кислых растворов (рН = 1) с концентрацией серебра 3 г/л при температуре (20-40)<sup>0</sup>С.

Таким образом, процесс ImAg по сравнению с процессом ENIS является менее трудоемким, но требует тщательного обезжиривания и активации медной поверхности перед нанесением иммерсионного серебра. В производстве печатных плат, где требуется дополнительная защита от коррозии и диффузии меди на поверхность, хорошим выбором является процесс химический никель – иммерсионное серебро.

Тестирование паяемости покрытий ENIS и ImAg проводили методом смачивания путем погружения в расплавленный припой ПОС 61 при температуре 250<sup>0</sup>С на 5 секунд. Результаты тестирования показали, что покрытия ENIS и ImAg покрыты сплошным блестящем слоем припоя. Способность к пайке также сохраняется после естественного старения в течение 6 месяцев и после выдержки 2 часа при 100<sup>0</sup>С. Ускоренное старение (1 час 160<sup>0</sup>С) значительно снижает уровень паяемости покрытий ENIS и ImAg. Снижение паяемости связано с зависимостью – возрастание скорости роста интерметаллидов P/Ag и Cu/Ag от увеличения температуры испытаний.

Предложен механизм сплавообразования при контактном обмене в системах химический никель – серебро и медь – серебро, который объясняет выбор толщины серебряного покрытия под пайку.

При изготовлении сложных печатных плат серебро целесообразно использовать в качестве неудаляемого металлорезиста. Разработан и испытан процесс электроосаждения серебра из слабокислых растворов, не разрушающих водопроявляемые фоторезисты. Рекомендуемая толщина покрытия от 4 мкм. Толщина серебряного покрытия может быть сокращена до 0,5 – 1,0 мкм, если серебряный слой наносить по гальваническому никелю толщиной 4 – 6 мкм. Покрытие гальванический никель – гальваническое серебро отличается очень высокой износостойкостью при постоянстве переходного сопротивления, что позволяет использовать его для изготовления высоконагруженных контактов по технологии производства печатных плат. Для сохранности электрических параметров и способности к пайке покрытия серебром рекомендуется обрабатывать в растворе палладирования.

Сравнение финишных покрытий на основе серебра позволяет сделать вывод, что такие покрытия имеют свои преимущества и недостатки, но являются альтернативой процессу химический никель – иммерсионное золото (ENIG).

## К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КАТОДНОГО ВЫХОДА ПО ТОКУ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

Киреев С.Ю., Перельгин Ю.П., Киреева С.Н.

*Пензенский государственный университет, ул. Красная 40, Пенза, 440026,  
Россия телефон/phone: (841-2) 368270 телефакс/fax: (841-2) 565122  
e-mail: pyp@pnzgu.ru*

В практической гальванотехнике экономическую эффективность процесса характеризует выход металла по току (ВТ), т.е. отношение количества электричества, затраченного на выделение металла, к общему количеству пропущенного электричества. В ряде процессов электрохимической технологии весьма эффективным оказывается применение нестационарных методов электролиза с использованием импульсного или асимметричного токов [1, 2].

Единая методика для определения катодного ВТ металла при нестационарном режиме электролиза отсутствует. Предложенные ранее [3-6] методики расчета эффективного (ВТэф) и общего (ВТобщ) выхода по току не отражают истинного использования тока, т.к. в некоторых случаях [4] получаются значения превышающие 100%.

Ранее [7] нами была предложена методика расчета общего катодного выхода по току металла при импульсном электролизе. Однако практическое использование данной методики возможно, если в ходе процесса электролиза напряжение на добавочном резисторе поддерживается постоянным и не изменяется во времени. На практике добиться этого достаточно сложно, особенно при использовании токов различной формы, частоты и скважности. Проблема усугубляется при использовании наряду с гальваностатическим потенциостатического режима импульсного электролиза. Данные обстоятельства позволили авторам данной статьи разработать следующую методику.

Как известно, катодный выход по току определяется по формуле:

$$ВТ_{общ} = (\Delta m / Q \cdot \mathcal{E}_{Me}) \cdot 100\%,$$

где  $\Delta m$  – изменение массы катода при осаждении металла,  $\mathcal{E}_{Me}$  – электрохимический эквивалент металла,  $Q$  – количество пропущенного через электролизер электричества.

Количество пропущенного электричества предлагается определять интегрированием тока по времени. Измерение зависимости тока во времени можно произвести с помощью амперметра, оснащенного высокоскоростным аналогово-цифровым преобразователем. Полученный файл, имеющий данные о силе тока в определенные моменты времени можно использовать для нахождения количества электричества. Данная методика позволяет производить расчет выхода по току при использовании любого режима электролиза и тока любой формы.

Авторы успешно апробировали ее на процессе осаждения никеля из кислого электролита с добавкой молочной кислоты, а также цинка из кислого лактатного электролита. В данных исследованиях получены зависимости катодного выхода по току от параметров импульсного тока. При использовании несложного программного обеспечения процесс расчета можно автоматизировать и получать данные по завершению процесса и введению прироста массы катода и электрохимического эквивалента металла.

#### *Литература*

1. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. – Киев: Наук. думка. 1989. –168с.
2. Борисова Т.Ф., Кичигин В.И. //Гальванотехника и обработка поверхности. 2000. Т.8. №1.–С.43.
3. Флеров В.Н. Сборник задач по прикладной электрохимии. –М.: Высшая школа, 1976. –311с.
4. Батищев А.Н. //Защита металлов. 1972. Т.8, №1. С.87; 1974.Т.10.№1.С. 84.
5. Гудин Н.В., Гильманшин Г.Г., Ярхунов В.Л.//Защита металлов. 1985. Т.11. №6. С.970.
6. Перельгин Ю.П. //Защита металлов. 1987. Т.23. №2. С.346.
7. С.Ю. Киреев, С.Н. Татаева, Ю.П. Перельгин К методике определения выхода металла по току при импульсном режиме электроосаждения// ВИНТИ, 2001.- Деп. от 19.07.2001, № 1710-В2001. -6 с.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ДОБАВКОЙ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ**

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

*Пензенский государственный университет, ул. Красная 40, Пенза, 440026,  
Россия телефон/phone: (841-2) 368270 телефакс/fax: (841-2) 565122  
e-mail: pyr@pnzgu.ru*

Никелевые покрытия достаточно широко применяются в различных отраслях промышленности, как в качестве подслоя, так и самостоятельно для повышения коррозионной стойкости, износостойкости и придания декоративного вида изделиям.

Целью настоящей работы было изучение кинетических особенностей и закономерностей процесса электроосаждения никеля из кислого электролита с добавкой молочной кислоты. Для решения поставленной цели применялись методы хроновольтамперометрии, температурно-кинетический, вращающегося дискового электрода.

Исследования проводили в ранее разработанном электролите [1], содержащем сульфат никеля и молочную кислоту.

С увеличением концентрации ионов никеля в растворе происходит смещение потенциодинамических (10 мВ/с) поляризационных кривых в область менее отрицательных значений потенциалов. Из данных зависимостей можно рассчитать порядок реакции по ионам никеля, построив зависимость в виде  $\log i$  при постоянном потенциале рабочего электрода. В интервале значений потенциала электрода от -900 до -1100 мВ порядок изменяется незначительно и близок к единице, что подтверждается экспериментальными данными зависимости катодного выхода по току никеля от концентрации ионов его в электролите в широком интервале значений.

Линейные зависимости плотности тока от корня квадратного из скорости развертки указывают на то, что, на катоде протекают, по меньшей мере, два процесса, один из которых лимитируется стадией диффузии, а другой – стадией разряда.

Повышение концентрации молочной кислоты смещает потенциодинамические поляризационные кривые в область менее отрицательных значений потенциалов. Данную зависимость можно объяснить, по-

видимому, образованием комплексных соединений ионов никеля с молочной кислотой, и, облегчением доставки и/или разряда электроактивных частиц.

Анализ парциальных кривых электроосаждения никеля при различных температурах позволил сделать вывод о том, что при небольших значениях электродного потенциала ( $-800$  мВ), а, следовательно, и при низких значениях плотности тока скорость процесса определяется скоростью разряда электроактивных частиц на поверхности электрода. Дальнейшее смещение потенциала в область более отрицательных значений приводит к уменьшению эффективной энергии активации (до  $28$  кДж/моль при  $-1000$  мВ). Это позволяет предположить, что в данном диапазоне потенциалов процесс протекает в режиме смешанной кинетики [2].

Исследование процесса электроосаждения никеля методом вращающегося дискового электрода позволило установить, что величина катодной плотности тока находится в незначительной зависимости от скорости вращения дискового электрода. Это указывает о наличии диффузионных ограничений процесса [3].

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- в области рабочих плотностей тока наблюдается смешанная кинетика.
- порядок реакции по ионам никеля в растворе близок к единице.
- молочная кислота снижает поляризацию, что можно объяснить возможностью образования комплексных соединений с ионами никеля и облегчением стадии разряда и/или транспортировки электроактивных частиц к поверхности катода.

### *Литература*

1. Перелыгин Ю.П., Киреев С.Ю., Липовский В.В., Ягниченко Н.В. Электроосаждение никеля из кислых сульфатных электролитов, содержащих молочную кислоту. // Гальванотехника и обработка поверхности. - №2, 2008 г.

2. Горбачев С.В., Никич В.И. Температурно-кинетический метод и его применение // Тр. ин-та. Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева. - 1978. - №101. - С.101-110.

3. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. - М.: Мир, 1974. - 552 с.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ СТАЛИ

Коновалова В.С.<sup>1</sup>, Румянцева К.Е.<sup>1</sup>, Румянцева В.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Ивановский государственный химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7.*

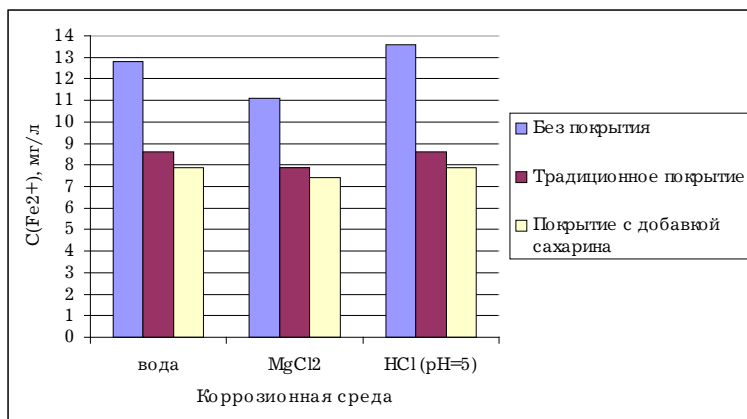
<sup>2</sup> *Ивановский государственный архитектурно-строительный  
университет 153037, г. Иваново, ул. 8 Марта, 20.  
Тел: 89109970268; e-mail: kotprotiv@yandex.ru*

Защитные свойства фосфатных покрытий на стали сильно зависят от степени подготовки поверхности перед обработкой. Следует ожидать хорошие защитные свойства от пленки, имеющей структурное соответствие с металлом основы. Чем больше число центров кристаллизации на поверхности металла, тем лучше полученная пленка. Это характерно для подготовленной поверхности. Неподготовленная поверхность имеет большую неоднородность, что вызывает ухудшение качества осадков, и уменьшение адгезии с основой металла. Очевидно, чтобы минимизировать эти явления, следует попытаться уменьшить количество активных центров коррозии за счет введения в рабочий раствор ингибирующих добавок. Предлагаемый к рассмотрению раствор, содержит в качестве добавок к традиционному составу раствора холодного фосфатирования [1]:

- сахарин либо глюкозу, способствующие формированию более мелкокристаллической структуры фосфатной пленки по сравнению с пленкой, полученной из традиционного раствора холодного фосфатирования, и сокращению времени фосфатирования стальной арматуры;
- нитрилотриуксусную кислоту (трилон А), вводимую в качестве буферизирующей добавки, а также снижающую шламообразование;
- эмульгатор ОС-20, способствующий обезжириванию поверхности стали и формированию более равномерного по структуре покрытия [2].

В ходе эксперимента комплексометрическим объемным методом определяли изменение концентрации ионов  $Fe^{2+}$  в растворах, в которые были помещены стальные образцы. Полученные данные представлены в виде диаграммы (рис.1).





**Рис.1.** Концентрация ионов  $Fe^{2+}$  в растворах электролитов

Полученные данные, а также результаты проведенных коррозионных испытаний, свидетельствуют о том, что по сравнению с традиционными растворами фосфатирования, предлагаемый раствор позволяет повысить коррозионную стойкость стали с фосфатным покрытием. Кроме того, раствор обладает большей работоспособностью и экологической безопасностью, его использование сокращает продолжительность обработки.

1. Раствор для холодного фосфатирования стальной арматуры: пат.2370569 Рос.Федерация: МПК6 С 23 С 22/13/Федосов С. В., Румянцева В. Е., Щепочкина Ю. А., Балмасов А. В., Румянцева К. Е., Семенов В. Е.; заявитель и патентообладатель Иванов. гос. архитектур.-строит. ун-т. -№ 2008130731/02; заявл. 24.07.2008; опубл. 20.10.2009, 3 с.: ил.

2. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах / под ред. М. А. Шлугера. М.: Машиностроение, 1985. Т. 2, 248.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОБАЛЬТА В ПОРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ (В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ)

Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л.\*, Бедин С.А.\*

*РХТУ им. Д.И. Менделеева; 125047, Москва, Миусская пл., 9;  
тел.(499)978-59-90; e-mail: gtech@muctr.ru*

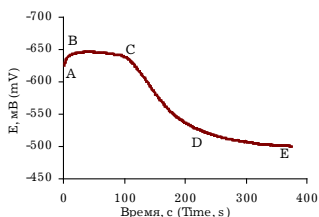
*\* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН*

Микро- и наноразмерные металлические проволоки могут быть изготовлены путём гальванического заполнения каналов пористых материалов. В настоящей работе осаждали кобальт на постоянном токе в поры матрицы из полиэтилентерефталата (диаметр пор 300 и 500 нм). В [1] описан потенциостатический процесс заполнения пор кобальтом.

Электролит кобальтирования	Пористая мембрана (матрица)
CoSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O – 320 г/л H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> – 40 г/л рН 3,5–3,8 Температура: 40–45°С	Материал: ПЭТФ Толщина: 10 мкм Пористость 5% Форма пор: цилиндрическая

На рис. 1 представлен общий вид хроноамперограммы. Участок ABC соответствует электроосаждению в порах, CDE – на поверхности. При указанных условиях пора длиной 10 мкм заполняется за ≈100 секунд, т.е. скорость роста проволоки ≈ 1 микрон за 10 секунд. После завершения роста проволоки (т.С) дальнейший рост осадка приводит к формированию металлических «шляпок» над каждой порой. Шляпки растут, перекрываются (т. D) и образуют сплошной осадок кобальта.

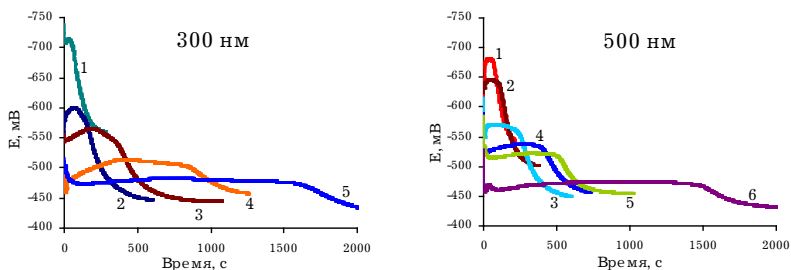
В процессе заполнения пор (участок AC) площадь поверхности катода и плотность тока постоянны. При образовании и росте «шляпок» (участок CD) катодная площадь возрастает, а плотность тока уменьшается. После того, как «шляпки» срослись, площадь катода снова становится постоянной и занимает всю поверхность образца (1 см<sup>2</sup>). Если пористость мембраны равна ~ 5%, то конечная поверхность увеличивается в 20 раз по сравнению с суммарной площадью пор (0,05 см<sup>2</sup>). При заданном токе 25 мА плотность тока внутри пор будет составлять около 25/0,05 = 500 мА/см<sup>2</sup> (т.е. 50 А/дм<sup>2</sup>), на поверхности – 25 мА/см<sup>2</sup> (2,5 А/дм<sup>2</sup>).



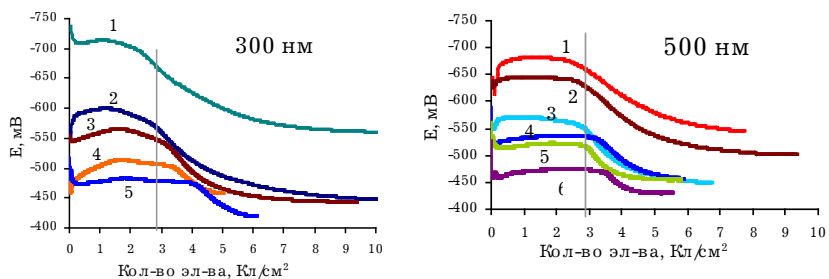
**Рис.2.** Общий вид хроноамперограммы

На рис.2 показаны хронопотенциограммы, полученные при осаждении кобальта в поры диаметрами 300 и 500 нм. В зависимости от величины тока (примерно от 2,5 до 40 мА) время вырастания проволоки длиной 10 мкм составляет от минуты до получаса. Количество электричества, затрачиваемое на электроосаждение кобальта в поры матрицы толщиной 10 мкм, приблизительно одинаково при различных скоростях роста. С уменьшением величины тока на заполнение пор кобальтом требуется большее время (рис.2).

Из построенных хронопотенциограмм, видно, что количество электричества, затрачиваемое на электроосаждение кобальта в поры матрицы толщиной 10 мкм, приблизительно одинаково для разных скоростей роста.



**Рис.2.** Гальваностатические хронопотенциограммы осаждения кобальта в порах диаметром 300 и 500 нм. Токи в мА для образца поверхностью 1 см<sup>2</sup>: для 300 нм: 1. – 36,4; 2. – 17,8; 3. – 8,7; 4. – 4,0; 5. 2,6; для 500 нм: 1. – 36,9; 2. – 24,7; 3. – 11,3; 4. – 8,1; 5. – 5,7; 6. – 2,4



**Рис.3.** Хронопотенциограммы в координатах «количество электричества – потенциал». Подписи кривых соответствуют рис. 2.

Хроноамперограммы, полученные при разных условиях, позволяют управлять процессом, например, останавливать электролиз в определённый момент времени для получения нанопроволок нужной длины.

[1] Особенности электроосаждения кобальта в микро- и наноразмерные поры в трековых мембранах. Коротков В.В., Кудрявцев В.Н., Загорский Д.Л., Бедин С.А.// Гальванотехника и обработка поверхности. 2011-т.19, №4 – С.23-28

## О СИСТЕМАХ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕХОВ

Краснов Н.С., Варламова С.И., Варламова И.С.

ООО НПП «Экопрогресс»; 248033, г. Калуга, ул. Ген. Попова, д. 10, корп. 1;  
тел./факс: (4842) 728908; тел.: 89109119373; krasnov.1935@mail.ru

На очистных сооружениях при обезвреживании сточных вод гальванического производства:

- шестивалентный хром восстанавливается до трехвалентного;
- цветные металлы и железо переводятся в их гидроокиси и осаждаются;
- кислоты и щелочи нейтрализуются.

Эффективность отстойников не превышает 80%, а растворимость гидроксидов цветных металлов в воде в десятки и более раз превышает предельно-допустимые концентрации для сброса в горколлектор. В ближайшие годы требования, предъявляемые к очищенной воде, при сбросе в горколлектор будут повышаться, а размер платы за сброс в горколлектор – расти. Внедрение систем оборотного водоснабжения станет целесообразным не только экологически, но и экономически.

Рекомендуемые в нашей стране и за рубежом системы оборотного водоснабжения гальванических цехов имеют ряд существенных недостатков:

- элюат анионообменных фильтров рекомендуется выпаривать или сбрасывать в горколлектор;
- отработанные электролиты и растворы рекомендуют обезвреживать совместно с промывными водами;
- оборотная вода постепенно насыщается ионами кальция, магния и др.

ООО НПП «Экопрогресс» разработало совместно с ООО НПФ «атмосфера» рабочую документацию системы оборотного водоснабжения гальванического цеха, в которой:

- элюат анионообменных фильтров обезвреживается и переводится в твердый осадок III-IV классов опасности, который может быть захоронен на полигоне для отходов производства и потребления;
- обезвреживание отработанных растворов и электролитов производится на локальной установке. При этом обезвреженные отходы относятся к III-IV классу опасности;
- подпитываемая оборотную систему вода подвергается «умячению».

## **ЭФФЕКТИВНОЕ РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ С МИНИМАЛЬНЫМИ ЗАТРАТАМИ**

Кругликов С. С.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047, Миусская пл., д.9;  
т. 7-916-616-96-99; e-mail: skruglikov@mail.ru,  
www: kruglikov-module.narod.ru*

Если существующие очистные сооружения недостаточно эффективны и необходима их дорогостоящая реконструкция, то оснащение цеха погружными электрохимическими модулями (ПЭМами) во многих случаях позволит сэкономить миллионы рублей. Например, на Московском заводе электроизмерительных приборов гальванокоагулятор не обеспечивал ПДК по шестивалентному хрому, хотя в него поступали стоки только из промывных ванн, а отработанные хроматные растворы периодически вывозили с территории предприятия. После оснащения цеха четырьмя ПЭМами - 2 - непосредственно в ванны с хроматными растворами, 2 - в последующие ванны улавливания, был прекращен периодический сброс хроматных растворов, так как установленные в рабочих ваннах ПЭМы осуществляют непрерывную регенерацию растворов - удаление ионов стравленных металлов и окисление ионов трехвалентного хрома в хромат. В результате установки ПЭМов в ванны улавливания гальванокоагулятор смог обеспечить выполнение требований по ПДК. Попутно снизились затраты на химикаты, используемые для приготовления и корректировки растворов.

Использование ванн улавливания с установленными в них ПЭМами может снизить в десятки раз вынос ионов любых металлов в ванны проточной промывки, и из них - в сточные воды цеха. Последующее смещение стоков из разных промывных ванн обеспечит за счет взаимного разбавления дальнейшее их разбавление, при небольшой производственной программе достаточное для достижения норм ПДК. При больших объемах производства оснащение ПЭМами может многократно снизить нагрузку на очистные сооружения и, таким образом, устранил необходимость их реконструкции.

Стоимость одного ПЭМа в комплекте с мембраной и техдокументацией - 20000 руб., источника питания на 0,5 кВт - 17000 руб.

## **ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ НА ВЕЛИЧИНУ ПОТЕЦИАЛА И СВОЙСТВА ТРУБНОЙ СТАЛИ**

Лазаренко А.С., Савельева Е.А., Павлутин М.В.\*, Марухин Д.Н.\*

*Энгельский технологический институт (филиал)  
Саратовского государственного технического университета  
имени Гагарина Ю.А.; 413100 г. Энгельс, пл. Свободы, 17*

*e – mail: tep@techn.sstu.ru*

*\*ООО «ГазРегионЗащита», г.Саратов*

Электрохимическая катодная защита (КЗ) является основным способом защиты подземных трубопроводов от коррозии. Традиционная КЗ имеет ряд существенных недостатков: постоянный ток вызывает повреждения посторонних металлических подземных сооружений, попадающих в зону его действия; превышение величины защитного тока может вызвать наводораживание защищаемой конструкции. Импульсная катодная защита (ИКЗ) может решить указанные недостатки. При ИКЗ подаются короткие импульсы, чередующиеся с более продолжительными паузами, когда ток на защищаемое сооружение не подается.

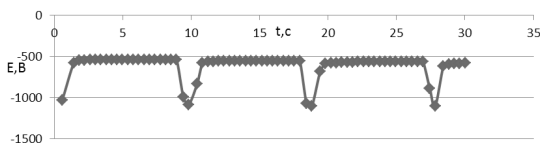
При проектировании станций ИКЗ одной из задач является определение оптимальных параметров импульсного тока.

Целью работы явилось оценка влияния режима «импульс - пауза» на величину потенциала, микротвердость и морфологию поверхности трубной стали и выбор оптимального режима.

Рабочий электрод изготавливался из трубной стали Ст3. Поляризация осуществлялась от электронного потенциостата ИРС – сопряст четырьмя различными режимами: плотность тока в импульсе была одинаковой, изменялись время импульса и время паузы. Общее время испытаний составляло 120 часов. Потенциал измерялся относительно нормального хлорсеребряного электрода сравнения. Измерения выполнялись в водопроводной воде и грунтах с различным сопротивлением. Электропроводность воды и грунтов проводились на кондуктометре «Эксперт 002». Микротвердость поверхности стали измерялась по ГОСТ 945076;

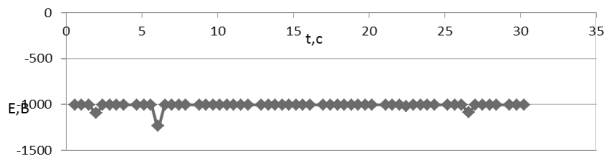
Металлографическое исследование проводилось на микроскопе АЛЬТАМИ МЕТ5С.

Полученные зависимости показывают, что с увеличением общего времени импульсной поляризации потенциал все более смещается к отрицательным значениям, достигая к 120-му часу величины  $\sim -2,2$  В в импульсе и  $-1,1$  В в паузе. В то же время с увеличением времени паузы при постоянном времени импульса процесс нарастания поляризации на электроде уменьшается: при паузе 4с и времени импульса 1с (режим 1) потенциал к 20-му часу составляет  $-1,7$  В в импульсе и  $-1,0$  В в паузе, а при паузе 8с (режим 2)  $-1,1$  В и  $-0,6$  В в импульсе и паузе соответственно (рис.1).



**Рис.1.** Кривые  $E - t$  на 20-м часу импульсной поляризации ст.3 в водопроводной воде  $i_{имп.} = -0,657$ ,  $t_{имп} = 1$ с, пауза 8с

С уменьшением времени импульса до 0,1с потенциал стали к 20-му часу при паузе 4с (режим 3) составляет величину  $\sim -1,05$  В, одинаково в паузе и импульсе, лишь изредка наблюдаются отдельные всплески до  $-1,2$  В. При паузе 8с (режим 4) потенциал остается на уровне  $-0,61$  В (рис.2).



**Рис.2.** Кривые  $E - t$  на 20-м часу импульсной поляризации ст.3 в водопроводной воде  $i_{имп.} = -0,554$ ,  $t_{имп} = 0,1$ с, пауза 8с

Микрофотографии поверхности показывают увеличение шероховатости за счет выделения водорода на образцах, обработанных по режимам 1,2.

Наименьшее изменение прочностных характеристик (микротвердость и предел прочности) наблюдается для режима 3.

Таким образом, выбран оптимальный режим «импульс - пауза», при котором практически не меняются микротвердость и предел прочности трубной стали.



## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛОТДАЧИ ПРИ НАНЕСЕНИИ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ТЕПЛОТДАЮЩИЕ ПОВЕРХНОСТИ**

Литовка Ю.В., Туголуков Е.Н., Ткачёв А.Г., Дьяков И.А., Гравин А.А.,  
Мухин Р.Ю., Кузнецова О.А.

*Кафедра «Системы автоматизированного проектирования»,  
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; 392000, г.Тамбов, ул.Советская, д.106;  
e-mail: polychem@list.ru*

Повышение теплоотдачи от элементов оборудования химико-технологических схем, в которых протекают тепловые процессы, охлаждающих радиаторов электронных устройств является в настоящее время актуальной задачей и её решению посвящено большое количество исследований.

Одним из перспективных направлений интенсификации теплообменных процессов является использование наномодифицированных гальванических покрытий для коррекции свойств теплоотдающих поверхностей.

Целью работы является исследование теплоотдачи от поверхностей с наномодифицированными гальваническими покрытиями.

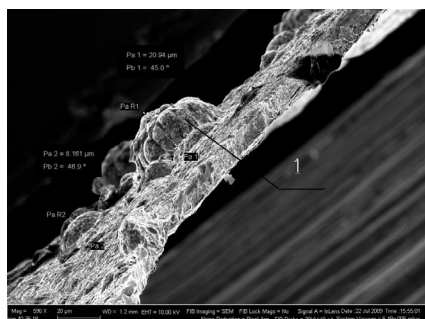
В гальванические электролиты добавляются фуллереноподобные углеродные нанотрубки (УНТ) - наноуглеродный материал, зарегистрированного под торговой маркой «Таунит», производимый в ООО «НаноТехЦентр», г.Тамбов. УНТ «Таунит» представляют собой длинные полые волокна, состоящие из графеновых слоёв фуллереноподобной конструкции. Количество графеновых слоёв не более 30, диаметр от 10 до 60 нанометров. При этом количество структурированного углерода не менее 95%.

В результате проведенных нами экспериментов установлено, что добавка наноуглеродных трубок «Таунит» в раствор электролита в количестве от 100 до 500 мг/л позволяет получить специфический микрорельеф гальванического покрытия, состоящий из выпуклостей с формой, близкой к конической, высотой порядка 30 мкм (рис.1,2).

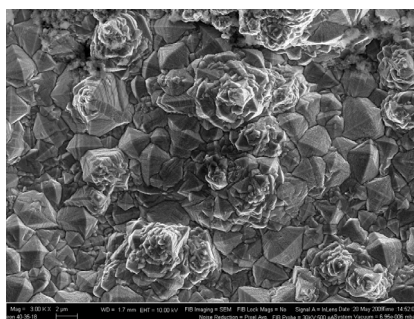
Следующим этапом экспериментальных исследований авторов явилось изучение теплоотдачи от поверхностей с наномодифицированным гальваническим покрытием и сравнение с теплоотдачей от поверхностей с традиционным гальваническим покрытием.

В результате проведенных исследований выявлено, что образцы из стали Ст3 с наномодифицированным никелевым покрытием имеют коэффициенты теплоотдачи, в среднем на 14 – 18 % превышающие коэффициенты теплоотдачи образцов с традиционным никелевым покрытием.

Повышение интенсификации теплообмена можно объяснить образованием в приповерхностной части теплового пограничного слоя, соответствующего высоте выступов рельефа поверхности.



**Рис.1.** Вид профиля гальванического никелевого наномодифицированного покрытия. Увеличение 1000х.  
1 – выступ мелкокристаллического образования



**Рис.2.** Распределение мелкокристаллических образований по покрытию из электролита никелирования Уоттса с добавлением 80 мг/л УНТ «Таунит». Увеличение 3000х

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы при поддержке Государственного контракта № 14.740.11.1372.

## ОСАЖДЕНИЕ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Михедова Е.В., Черник А.А., Жарский И.М.

*УО «Белорусский государственный технологический университет»,  
220050, Республика Беларусь, г.Минск, ул.Свердлова, 13а,  
тел.: 8(017)226-02-82, факс: 8(017)227-31-50, e-mail: mihedka@mail.ru*

Проблемой осаждения медных покрытий на стальную основу является цементация поверхности химически осажденным слоем меди, который плохо контактирует с основным металлом, имеет хрупкую и пористую структуру. Поэтому покрытие медью черных металлов проводится из комплексных электролитов, где потенциал меди значительно смещен в электроотрицательную сторону.

В связи с этим является актуальной разработка экологически безопасных комплексных электролитов для скоростного электрохимического нанесения меди на рабочую поверхность стальных и чугунных изделий, а также применение импульсных токов и изучение их влияния на технологические параметры и свойства полученных покрытий.

Улучшение качества осадка и интенсификацию процесса, полученных при импульсном токе, обычно объясняют двумя причинами: пульсациями тока, позволяющими выровнять диффузионные условия вдоль всей поверхности электрода, что способствует повышению плотности тока (предельный ток возрастает в 2-8 раз) и увеличению скорости осаждения металла; нестационарностью процессов на электроде, потенциал которого совершает колебания, не достигая своего равновесного значения.

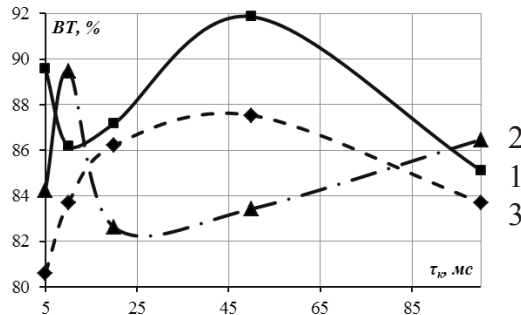
На нестационарных токовых режимах производительность процесса и качество покрытий зависят не только от плотности тока и температуры, но и параметров нестационарности: длительности катодной и анодной поляризации, их отношения, отношения катодной и анодной плотностей тока, длительности импульса и паузы, их отношения.

Покрытия осаждались из электролита следующего состава:  $\text{CuSO}_4$  – 100 г/л,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  – 200 г/л,  $\text{NaCl}$  – 26 г/л,  $\text{NaOH}$  – 48 г/л, лимонная кислота до pH 7,5- 8,5. Диапазон рабочих плотностей тока определяли с

помощью угловой ячейки Хулла. В результате чего выяснили, что хорошие по качеству покрытия осаждаются при плотностях тока 1-3 А/дм<sup>2</sup>.

Осаждение в импульсном режиме проводилось с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Выход по току определяли гравиметрически. Взвешивание образцов проводилось на весах марки Adventurer Pro AV264С с точностью 10<sup>-4</sup> г. Время катодного импульса варьировалось в интервале 5–100 мс, время паузы – 2–10 мс.

Осаждение в стационарном режиме проводилось при плотности тока 2 А/дм<sup>2</sup>. При осаждении в импульсном режиме катодную составляющую тока рассчитывали таким образом, чтобы эффективная плотность тока имела значение 2 А/дм<sup>2</sup>.



**Рис.1.** Зависимость выхода по току меди от длительности импульса при значениях длительности паузы: 1 – 2 мс; 2 – 5 мс; 3 – 10 мс

Как видно из рис.1, наибольшее значение выхода по току меди соответствует длительности паузы в 2 мс. Также явно видно, что максимальные значения выхода по току достигаются при соотношении  $\tau_k : \tau_n = 1:2$ . Выход по току при осаждении меди в стационарном режиме имеет значение 80,91%.

При использовании импульсного электролиза получают компактные блестящие мелкокристаллические покрытия. В сравнение с покрытиями, полученными в стационарном токовом режиме, данные покрытия имеют меньшие размеры зерен металла.

Таким образом, можно сделать вывод, что применение импульса увеличивает выход по току меди, а при соотношении  $\tau_k : \tau_n = 1:2$  выход по току достигает своего максимального значения.

## **ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИНКА ИЗ ОТРАБОТАННОГО АММИАКАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ЦИНКОВАНИЯ**

Мороз Е.М., Хрущёва В.В., Черник А.А., Жарковский И.М.

*Белорусский государственный технологический университет, 220050,  
Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, 13А, тел. +37517-226-02-82,  
e-mail: moroz.elena@tut.by*

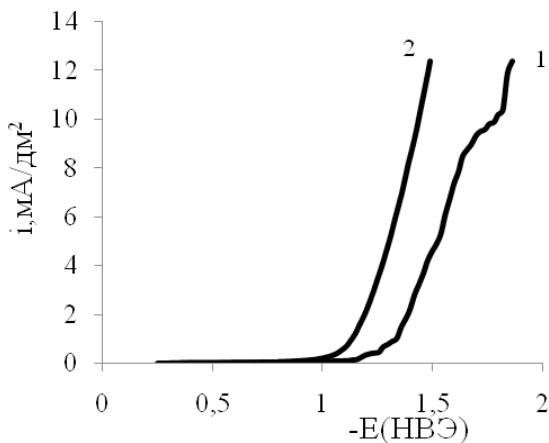
В ряде случаев электролиты цинкования невозможно очистить от механических примесей, примесей органического и неорганического происхождения. Поскольку в таких электролитах концентрация ионов цинка высока, то перед сбросом на очистные сооружения необходимо извлечение металла. Наиболее эффективным методом извлечения цинка из электролитов является электролиз. При этом цинк получается в виде компактного осадка и может быть использован в качестве материала анодов.

Электрохимическое извлечение цинка осуществляли из отработанного электролита блестящего цинкования, применяемого на РУП «МТЗ», следующего состава, г/л:  $ZnCl_2$  – 40,  $NH_4Cl$  – 150, блескообразующие добавки: А – 30, В – 5, С – 5. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме при комнатной температуре электролита.

В ходе прямого электролиза на катоде наблюдается процесс осаждения цинка с побочным процессом выделения водорода. На рис. 1 представлена поляризационная кривая исходного электролита (кривая 1) с начальной концентрацией ионов цинка 19 г/л и электролита, подвергнутого электролизу (кривая 2) с конечной концентрацией ионов цинка 3 г/л.

По мере снижения концентрации ионов цинка увеличивается скорость выделения водорода, поляризация электрода уменьшается, а поляризационная кривая смещается в сторону менее электроотрицательных значений потенциалов.

В процессе электролиза наблюдалось снижение рН, это связано с образованием на аноде, наряду с процессом выделения хлора, кислорода. Снижение рН приводит к увеличению скорости образования водорода и увеличению его выхода по току на катоде. Поэтому для



**Рис.1.** – Потенциостатические поляризационные кривые для исходного и подвергнутого электролизу электролитов цинкования при комнатной температуре: 1 – исходный электролит, 2 – электролит, подвергшийся электролизу

поддержания стабильного выхода по току цинка проводили корректировку рН до значений 4,5 – 5.

По мере уменьшения содержания ионов цинка снижали катодную плотность тока с 1 до 0,4 А/дм<sup>2</sup>. За 22 часа электролиза, с количеством пропущенного электричества 28,3 А.ч/л, происходит снижение концентрации цинка с 19 до 3 г/л со средним выходом по току цинка 79,3%.

## ОБЗОР ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПО ВОДОПОДГОТОВКЕ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ, ПЕРСПЕКТИВЫ И ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ, ЭКОЛОГИЧНОСТЬ И ЭКОНОМИКА

Морозов С. В.

*ООО «Центр Технологий XXI Века». 198504, СПб, Петродворец,  
Университетский пр., д.26, пом. 1-Н, Химический факультет СПбГУ.  
Тел./факс: +7 (812) 428-44-71; +7 (812) 428-48-42; +7 (812) 428-68-79.  
e-mail: naukograd-spb@mail.ru.*

Процессы интеграции России мировым сообществом и Евросоюзом, совершенствование Российского экологического законодательства, неизбежно ведут к ужесточению нормативов сбрасываемых производственных вод.

Процессы в современных гальванических производствах неразрывно связаны с водой, причем с водой, соответствующей нормативным требованиям I, II и III категории, применяемой для приготовления растворов. Мощность водоподготовки напрямую зависит от мощности линии гальванообработки и может находиться в пределах от десятков литров в час, до десятков тонн в час.

Сегодня активное распространение имеют два способа подготовки воды в гальванике: это деминерализация исходной воды с помощью ионного обмена, а также с помощью систем обратного осмоса.

В зависимости от требований к воде может применяться как одна из указанных технологий, так и их комбинирование.

Остановимся подробнее на каждом из способов:

1) Ионный обмен. Последовательная деминерализация исходной воды на  $H^+$  катионитовом и  $OH^-$  анионитовом фильтрах.

К достоинствам можно отнести:

- достаточно высокие скорости фильтрации; однотипность процессов регенерации  $H^+$  катионитовых и  $OH^-$  анионитовых фильтров; небольшое по объему количество сбрасываемых элюатов; долгие сроки эксплуатации оборудования; невысокая себестоимость основного оборудования (единовременные затраты); низкое энергопотребление.

К недостаткам можно отнести: отрегенированные растворы (элюаты) имеют высокие концентрации солей, кислые и щелочные стоки, что требует присутствия очистных сооружений; применение в процессах ре-

генерации агрессивных сред: растворов щелочей и кислот; участие в процессе регенерации персонала.

2) Обратный осмос. Деменерализация исходной воды при прохождении ее через полупроницаемую мембрану.

К достоинствам можно отнести следующее: стабильное высокое качество очищенной воды; промывные воды не требуют применения очистных сооружений; долгие сроки службы оборудования; экологичность; отсутствие применения реагентов – растворов кислот и щелочей; отсутствие очистных сооружений и расходов, связанных с их эксплуатацией, т.к. концентрат от обратного осмоса в основном попадает в пределы ДК по сбросам.

Недостатки: высокие энергозатраты по сравнению с ионообменном; непременное наличие предподготовки, т.к. мембранные аппараты работают при определенном интервале показателей воды.

Какой способ водоподготовки выбрать?

Этот вопрос возникает всякий раз, когда поступает новый запрос от проектирующей организации или от производства. Для однозначного ответа требуется, чтобы были понятны следующие условия: химический анализ исходной воды; требования к очищенной воде; режим работы производства (сменность); требуемое количество очищенной воды.

Что же касается очистных сооружений, то здесь в зависимости от содержания в стоках хим. элементов и их концентраций, может быть применено несколько способов:

1. Реагентная нейтрализация рН – реагентная коагуляция – механическая фильтрация (ультра- и микродеминерализация) и в зависимости от целей либо возврат в производственный цикл, либо сброс в канализацию, либо с выделением твердой среды для утилизации. Этот способ более экологичный, т.к. ущерб окружающей среде практически не наносится.

2. Нейтрализация, коагуляция, механическая фильтрация → утилизация. Этот способ менее дорогостоящий, но качество очищенных стоков не соответствует нормам ДК и неизбежно ведет к штрафам за экологию.

Резюме: проблема требует индивидуального решения каждый раз, т.к. исходные данные каждый раз новые. Если это не учитывать, то пострадает либо качество продукции, либо экология. Именно решением таких нестандартных задач и занимается наш Научно-Образовательный Центр совместно с Кафедрой Аналитической Химии Химического факультета СПбГУ под руководством профессора Москвина Л.И. и кафедрой Химической Термодинамики и Кинетики под руководством профессора Тойка А.М.



## ТРЕБОВАНИЯ К ПЛАСТИЧНОСТИ МЕДНОЙ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ОТВЕРСТИЙ В ПЕЧАТНЫХ ПЛАТАХ

Мылов Г.В., Медведев А.М.\*

*ОАО «Рязанский государственный приборный завод»,*

*e-mail: pcb@grz.ryazan.ru;*

*\*Московский авиационный институт (технический университет),*

*e-mail: medvedevam@bk.ru.*

Обосновываются требования к пластичности медной металлизации отверстий в печатных платах. Показано, что для обеспечения надежности нужно иметь пластичность осадков меди более 6%.

Устойчивость металлизации отверстий к термомеханическим напряжениям обеспечивается прочностью и пластичностью гальванически осаждаемой меди. Различия в коэффициентах теплового расширения меди и диэлектрика оснований печатных плат создают мощные термомеханические факторы разрыва металлизации отверстий, разрушения внутренних межсоединений в многослойных структурах печатных плат.

Стандартные нормы требований к толщине металлизации отверстий, ее прочности и пластичности меди установились в процессе производства ординарных печатных плат применительно к использованию традиционных технологий ручной пайки оловянно-свинцовыми припоями. Возврат к рассмотрению проблемы пластичности меди обусловлен в первую очередь переходом на групповой нагрев для пайки поверхностью монтируемых компонентов (конвекционный, инфракрасный, конденсационный), агрессивно воздействующий на композицию диэлектрическое основание платы и металлизация отверстий.

Проблему рассогласования температурных коэффициентов расширения обострил переход на бессвинцовые припои, инициированный общеевропейской директивой RoHS Европейского союза, отличающиеся более высокой температурой пайки, чем свойственной традиционным припоям на основе олова-свинца. Групповой нагрев, характерный для современных технологий монтажа плат и высокие температуры пайки бессвинцовыми припоями создают большие деформации металлизации отверстий, что заставляет пересмотреть требования к пластичности меди.

Вместе с тем, повсеместно наблюдается тенденция к уменьшению диаметра металлизированных отверстий, а значит и уменьшению площади поперечного сечения металлизации. Меньшие сечения имеют меньшее сопротивление разрыву. Поэтому, наряду с хорошей пластичностью, металлизация отверстий печатных плат должна обеспечивать и более высокую прочность на разрыв.

В связи с изложенным была исследована деформация металлизации отверстий при нагреве до температур пайки. Цель исследований – пересмотр норм на пластичность меди в отверстиях печатных плат. Показано, что пластичность медных осадков в отверстиях современных печатных плат не должна быть менее 6%. Современные электролиты меднения позволяют получить при определенных условиях пластичность меди 12-18%.

Закключение. Тенденции к увеличению плотности компоновки электронной аппаратуры в сочетании с увеличением температур группового нагрева, используемого для пайки поверхностно монтируемых компонентов, обуславливают необходимость увеличения пластичности медных осадков на стенках металлизированных отверстий печатных плат для обеспечения устойчивости к малоцикловой усталости элементов межсоединений и увеличения их надежности. Принятая в стандартах 90-х годов норма пластичности 3,5% требует пересмотра в сторону увеличения, по крайней мере, до 6%.

## **СОВРЕМЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОСТЕННЫХ ДЕТАЛЕЙ ИЗ НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ГАЛЬВАНОПЛАСТИКИ**

Нагорный В.А.

*ОАО «Темп», г. Хмельницкий; e-mail: [www.temp-mash.com.ua](http://www.temp-mash.com.ua)*

В современном производстве технология гальванопластики широко применяется для изготовления деталей определенных форм и размеров, обладающих специальными физико-механическими свойствами. Возможности гальванопластики позволяют изготавливать тонкостенные полые детали сложной формы, высокой точности размеров и чистоты поверхности для авиационной и космической техники (детали типа наконечники, протекторы; трубки Пито, Вентури; сопла топливных насосов, рефлекторы, сильфоны, др. детали, которые трудно или невозможно изготовить методами механической обработки, литья или электрофизической обработки).

На протяжении 80-х и до середины 90-х гг. заводом «Темп» выпускалась серийная установка «Гальванопласт-1», которая использовалась в радиотехнической и электронной промышленности для изготовления волноводных узлов из меди и формообразующих элементов пресс-форм. Установка была спроектирована в СССР и изготавливалась с применением отечественных полимерных материалов, комплектующих изделий, измерительных приборов и датчиков. На начало 2000-х гг. Установка морально устарела и по основным показателям назначения (скорость осаждения металла, физико-механические характеристики осадка, процент выхода годных деталей, общая надежность машины) серьезно уступала оборудованию ведущих производителей Японии, Южной Кореи, Швеции и др.

В 2007 г. по заказу ОАО «НАПО им. В.П.Чкалова», г. Новосибирск, СКТБ завода «Темп» совместно с ОАО «Технологическое Оснащение» (г. С-Петербург) была разработана технология и Техническое задание на проектирование установки гальванопластики, предназначенной для изготовления серийных партий сопел топливных насосов двигателей самолетов. Типоразмерный ряд сопел из никеля включает

8 позиций с размерами: диаметр 12-50мм; длина 87-175мм; толщина стенок 950-1600 мкм. Проведя анализ существующего процесса и дефектов при изготовлении деталей из никеля, было решено спроектировать установку нового типа, которая должна соответствовать современным требованиям технологии, гальванопластики и мировому техническому уровню.

Усовершенствования установки.

1. Модернизирована технология изготовления деталей в сульфаминовокислом электролите никелирования по моделям из нержавеющей стали.

В части методик приготовления, корректирования и проведения анализов электролита по хлористому никелю, борной кислоте, сульфамату никеля и общему никелю.

2. Разработаны принципы интенсификации, автоматизации и контроля параметров технологического процесса с применением электронных регуляторов, датчиков и приборов на микропроцессорной основе, в т.ч.: 1) Постоянная фильтрация электролита никелирования и направленная подача его из буферной емкости в рабочую ванну непосредственно в зону расположения мастер-моделей; 2) В процессе осаждения обеспечено сложное движение мастер-моделей - вращение вокруг собственной оси и круговое движение в рабочей ванне. Для этой цели спроектирован специальный планетарный механизм, имеющий 10 рабочих мест;

3) Постоянный контроль и автоматическое поддержание pH электролита на уровне 3,5 путем дозирования соляной кислоты при помощи pH-измерителя с дозирующим насосом и программным управлением; 4) Точное поддержание температуры электролита в рабочей ванне (+/- 1°C) за счет цифрового электронного регулятора;

5) Управление режимом осаждения никеля за счет применения инверторного выпрямителя с высокой степенью стабилизации выходного тока и напряжения в диапазоне от 0 до 100%, а также оснащенного электронным счетчиком ампер-часов и таймером, которые позволяют автоматически выключать выход источника;

6) Все части оборудования, контактирующие с электролитом никелирования: рабочая и буферная ванны, трубопроводы, нагре-

вательные элементы, датчики, насосы и фильтры изготовлены из химически стойких и инертных полимеров (PVC, PP, PVDF, PTFE, PE-HML500 ф.Simona, Германия), которые исключают возможность попадания в рабочий электролит примесей металлов или органики и оказания влияния на качество никелевого осадка.

Установка была спроектирована, изготовлена и введена в промышленную эксплуатацию в 2008 г. в цехе гальванопокрытий «НА-ПО им. В.П.Чкалова», где работает по настоящее время. Внедрение установки и отработка тех.процесса изготовления сопел специалистами ОГМет и цеха гальванопокрытий, позволили повысить скорость осаждения никеля с 12 до 24-36 мкм/час и увеличить процент выхода годных деталей до 85-90%, при этом физико-механические свойства получаемого осадка (микротвердость, предел прочности, относительное удлинение, внутренние напряжения) удовлетворяют всем предъявляемым требованиям. В настоящее время промышленный образец Установки по основным показателям соответствует современным требованиям технологи и производства деталей методом гальванопластики и имеет перспективу для дальнейшего улучшения технико-экономических показателей путем:

- разработки принципиально новых методов интенсификации процесса для достижения скорости осаждения никеля до 50мкм/час;
- применения нерастворимых анодов ОРТА, ТДМА и др.
- применения угольных фильтров большой емкости для периодической глубокой очистки и проработки электролита
- повышения уровня автоматизации за счет управления процессом через центральный программируемый контроллер с накоплением в памяти и документированием отклонений параметров технологического процесса по каждой загружаемой партии деталей.

## СТАБИЛИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ ДЕНДРИТНОГО МЕДНОГО ОСАДКА В ХОДЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Осипова М.Л., Мурашова И.Б., Даринцева А.Б.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени Первого Президента России Б.Н.ЕЛЬЦИНА», 620002, Екатеринбург, ул.Мира, 19,  
(343)3754676, a.b.darintseva@ustu.ru

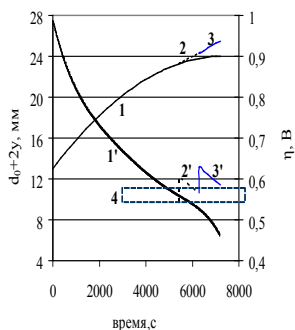
Промышленный электролиз широко используемого в порошковой металлургии медного порошка проводится при гальваностатическом режиме с периодическим съемом дендритного осадка со стержневых катодов резким встряхиванием каждой катодной штанги и ударом ее о катодную шину. Скорость удлинения дендритов при таком режиме электролиза, максимальная сразу после включения тока, постепенно снижается как в лабораторном, так и в промышленном электролизере, что установлено с привлечением фото- и видеозаписи [1, 2].

Параллельно замедлению роста дендритов изменяется их структура: образование тонких разветвленных отростков с малым радиусом кривизны вершин сменяется формированием массивных сросшихся глобул, не поддающихся съему со стержня встряхиванием штанги. Ранее проведенным исследованием установлено [3], что такая метаморфоза связана со снижением плотности тока на фронте роста  $i_{\text{ф.р.}}$  дендритного осадка, представляющего собой боковую поверхность погруженной в электролит части стержня высотой  $H$ :  $S_{\text{ф.р.}} = \pi(d_0 + 2y)H$ , где  $d_0$  – начальный диаметр стержня,  $y$  – высота слоя дендритов. Смена характера кристаллизации происходит вследствие постепенного снижения перенапряжения в область 0,54 – 0,59 В и определяется заменой активационного контроля процесса, сопровождаемого выделением водорода, диффузионными затруднениями выделения меди.

Для удержания перенапряжения  $\eta$  выше указанных значений необходимо с приближением  $\eta$  к указанной области повысить токовую нагрузку (что невозможно), либо уменьшить площадь катодов в ванне, что вполне может быть достигнуто отключением одной из 16 катодных штанг перемещением ее плеча на анодную шину. Уменьшение площади катода на 1/16 ее исходной поверхности вызывает соот-

ветствующее повышение  $i_{\text{Ф.Р.}}$ , а также перенапряжения, выводящего значение  $\eta$  из опасной области, а значит и исключение нежелательного явления кристаллизации плотных глобул. Повысившееся при отключении штанги перенапряжение инициирует ускоренное удлинение дендритов вместо кристаллизации глобул.

Подробное предварительное изучение динамики роста дендритного осадка позволило получить аналитические выражения для основных соотношений  $(d_0+2y)(t)$ ,  $\eta(t)$ ,  $\eta(i_{\text{Ф.Р.}})$ . В сочетании с дифференциальным законом Фарадея  $dy/dt = V/zF \cdot i_{\text{Б}}$  это позволяет рассчитать картину роста дендритов при отключении одной из штанг (рис.1.) Удлинение дендритов снова увеличивает площадь фронта роста осадка и, как следствие, ведет к новому огрублению дендритного осадка, что может потребовать нового уменьшения катодной поверхности.



**Рис. 1.**– Изменение при электролизе диаметра электрода со слоем дендритов (1) и перенапряжения (1'); рост дендритов (2) и изменение перенапряжения (2') при отключении первой штанги и соответственно (3) и (3') – при отключении второй; пунктир 4 – область неблагоприятных значений катодного перенапряжения

Управление электролизом позволяет избежать нежелательных изменений структуры дендритного осадка.

### Литература

1. И.Б.Мурашова, Е.Е.Соколовская, А.Б.Лебедь и др. // Цветные металлы. 2007. №10. С.46-51.
2. И.Б.Мурашова, А.Б.Даринцева, В.М.Рудой //Электрохимия. 2010. Т.46. В.6. С.649-656.
3. Е.Е.Соколовская, И.Б.Мурашова, А.Б.Лебедь, М.Л.Осипова // Цветные металлы. 2010. №3. С.36-39.

## ОЦЕНКА ТОЛЩИНЫ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ

Останина Т.Н., Рудой В.М., Грохотов В.И., Останин Н.И.,  
Никитина И.А., Прокофьева А.С.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени Первого  
Президента России Б.Н.ЕЛЬЦИНА», 620002, Екатеринбург, ул.Мира, 19,  
(343)375-44-63, ostni@mail.ru

В настоящее время для повышения эффективности работы приборов и оборудования требуется нанесение различного рода защитных покрытий, способных либо повышать коррозионную устойчивость металлических деталей, либо предупреждать проникновение электромагнитных волн через пластмассовый корпус. Высокими защитными свойствами обладают многослойные покрытия, состоящие из чередующихся тонких и ультратонких слоев разных металлов, определение толщины которых является актуальной задачей.

Цель настоящей работы состояла в оценке возможности измерения толщины многослойных гальванических покрытий электрохимическим методом.

Объектом исследования являлись однослойные покрытия меди и никеля, а также многослойные покрытия, состоящие из чередующихся слоев этих металлов. Для осаждения однослойных и двухслойных покрытий использовали пирофосфатный электролит меднения и сульфатный электролит никелирования. Многослойные покрытия, состоящие из 20 чередующихся слоев меди и никеля толщиной 5-15 нм, получали методом «одной ванны» из ацетатного электролита, г/л:  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} - 6$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - 75$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH} - 100$  [1].

Поляризационные исследования, осаждение и растворение покрытий осуществляли на потенциостате Solartron 128°C в трехэлектродной электрохимической ячейке.

Электрохимическое травление проводили в растворах сульфата натрия, хлорида калия, перхлората калия, нитрата натрия, серной кислоты и в аммиачном электролите. На основе поляризационных исследований установлено, что активное растворение меди и никеля наблюдается только в растворе концентрированной серной кислоты (250 г/л) с добавлением глицерина. При этом наибольшее различие



потенциалов растворения меди и никеля наблюдалось при плотностях тока от 50 до 400 А/м<sup>2</sup>. Анализ однослойных покрытий показал, что наиболее точная оценка толщины слоев возможна при использовании гальваностатического режима растворения.

Хронопотенциограмма анодного растворения двухслойного покрытия Cu/Ni имела два четко выраженных участка, что позволило с хорошей точностью определить толщину слоев меди и никеля.

Многослойные покрытия осаждали на платиновый электрод с использованием импульсного режима электролиза, параметры которого выбирали на основе поляризационных исследований катодного процесса в ацетатном электролите, содержащем ионы обоих металлов. Во время нечетных импульсов потенциал был равен потенциалу осаждения меди 0,03 В (нвэ), а во время четных – потенциалу никеля -0,5 В (нвэ). Продолжительность импульсов 4 секунды при общем количестве 20/20. По количеству пропущенного электричества с учетом найденных в ходе предварительных опытов выхода по току никеля и доли включения меди в слой никеля был проведен расчет толщины отдельных слоев в покрытии.

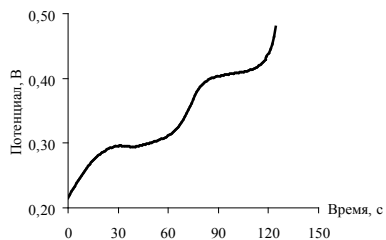


Рис.1. – Хронопотенциограмма растворения многослойного покрытия

Из анализа хронопотенциограммы (рис.1.) видно, что при анодном травлении не происходит растворения отдельных чередующихся слоев. В соответствии с величиной потенциалов, первый участок соответствует процессу растворения всего никеля в покрытии, а второй участок – растворению меди. При этом суммарная толщина меди мкм и никеля мкм, что неплохо согласуется с предполагаемыми толщинами 0,11 и 0,14 мкм.

Таким образом, электрохимический метод анодного травления позволяет оценить суммарную толщину меди и никеля в многослойном покрытии.

1.С.Н.Овчинникова, Н.П.Поддубный, А.И.Маслий, В.А.Болдырев, В.Шварцахер / Электрохимия. 2002. Т.38. №11. С.1339-1344.

## НАВОДОРОЖИВАНИЕ ОСАДКОВ ХРОМА И СТАЛЬНОЙ ОСНОВЫ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ХРОМА ИЗ СУЛЬФАТНО-ОКСАЛАТНЫХ РАСТВОРОВ Cr(III)

Паутов Д.В., Ляхов Б.Ф., Поляков Н.А., Данилов А.И.

*ИФХЭ РАН, 119071, Москва ГСП-1, Ленинский просп., 31,  
тел: (495) 955-46-07, E-mail: grottopna@mail.ru*

В последние годы в связи с ограничениями, вводимыми в ряде стран, в области использования растворов на основе соединений Cr(VI) возрос интерес к электролитам хромирования на основе соединений Cr(III), как к одной из возможных альтернатив замены стандартных электролитов хромирования. Сравнительно недавно в работах А.А. Едигаряна и Ю.М. Полукарова было показано, что такой альтернативой могут быть сульфатно-оксалатные растворы Cr(III), использование которых позволяет минимизировать недостатки свойственные процессам хромирования из электролитов на основе соединений Cr(III) [1-4]. В процессе эксплуатации этих электролитов не требуется разделения катодного и анодного пространств, выход по току хрома достигает 25...30%, электролиты стабильны в работе.

Большинство исследований в области хромирования из электролитов на основе Cr(III) посвящено изучению структуры и некоторых физико-химических и физико-механических свойств хромовых покрытий, а также механизмов процесса электроосаждения. В то же время, важной характеристике - наводороживанию хромовых покрытий и стальной основы в процессе хромирования из электролитов на основе Cr(III), уделяется мало внимания.

В данной работе было изучено влияние условий электролиза и состава сульфатно-оксалатного раствора Cr(III) на содержание водорода в покрытиях и стальной основе.

Количественное определение водорода в хромовых покрытиях осуществляли методом вакуумной экстракции при температуре 400°C и остаточном давлении  $5 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст. Для исследования наводороживания свежееосажденных покрытий последние помещались в жидкий азот непосредственно после их получения. Для сравнения часть образцов, полученных в параллельных опытах, выдерживали на воздухе при комнатной температуре в течение некоторого времени, после чего в них также определяли содержание водорода.

Установлено, что содержание водорода в хромовых покрытиях из сульфатно-оксалатного раствора Cr(III) находится в диапазоне 20...35 см<sup>3</sup>/г. При этом количество водорода в осадках хрома толщиной до 10 мкм несколько увеличивается с повышением катодной плотности тока, в то время как, содержание водорода в более толстых покрытиях существенно не зависит от катодной плотности тока.

Как известно, содержание водорода в хромовом покрытии может уменьшаться с течением времени, как например это наблюдается для осадков из электролитов Cr(VI). Для исследования обезводороживания при вылеживании осадков хрома из сульфатно-оксалатных растворов Cr(III) снимали зависимость изменения содержания водорода в серии образцов покрытий с течением времени. Обнаружено, что на протяжении довольно длительного времени – нескольких месяцев – концентрация водорода в покрытии оставалась неизменной, а ее колебания находились в пределах ошибки опыта.

Добавка титана, которая по литературным данным способствует значительному снижению наводороживания хромовых покрытий из стандартных электролитов хромирования, существенно не влияла на содержание водорода в покрытиях из сульфатно-оксалатного раствора Cr(III).

Исследования наводороживания стальной основы в процессе электроосаждения хромового покрытия из сульфатно-оксалатного раствора Cr(III) показали, что содержание водорода в стали находится в пределах 0,0006...0,0016 см<sup>3</sup>/см<sup>2</sup>, что на 1-2 порядка ниже наводороживания стальной основы при хромировании из стандартных электролитов на основе Cr(VI), т.е. сталь наводороживалась незначительно.

#### *Литература*

1. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. // Защита металлов. – 1998. Т.34. №2. – С. 117-122.
2. Едигарян А.А., Полукаров Ю.М. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. Т.9. №3. – С. 17-24.
3. Edigaryan A.A., Safonov V.A., Lubnin E.N., Vykhodtseva L.N., Chusova G.E., Polukarov Yu.M. // Electrochimica Acta. – 2002. V.47. Iss.17. – P. 2775-2786.
4. Safonova O.V., Vykhodtseva L.N., Polyakov N.A., Swarbrickd J.C., Sikora M., Glatzel P., Safonov V.A. // Electrochimica Acta. – 2010. V.56. Iss.1. – P. 145-153.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ФОСФОР

Перевозников С.С., Цыбульская Л.С., Кукаренко В.А.

*НИИ ФХП БГУ, Ленинградская, 14, Минск, Беларусь  
тел. +375(17)2095196, E-mail: tsybul@bsu.by*

Электрохимически осажденные покрытия Ni-P с различным содержанием фосфора используются для восстановления изношенных деталей, коррозионной защиты стальных конструкций, в пищевой и аэрокосмической промышленности. Однако особенности формирования структуры покрытий Ni-P до настоящего времени остаются предметом исследований. Целью настоящей работы являлось изучение влияния содержания фосфора на структуру, микротвердость и износостойкость покрытий Ni-P.

Осаждение покрытий Ni и Ni-P толщиной 30 мкм проводили в термостатируемой ячейке ( $60 \pm 2^\circ\text{C}$ ) при вертикальном колебании катода с частотой  $30 \text{ мин}^{-1}$ . В качестве поставщика фосфора в покрытие использовали фосфористую кислоту, в качестве пластифицирующей добавки – сахарин.

Установлено, что с увеличением концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_3$  до  $8 \div 12 \text{ г/л}$ , содержание фосфора в покрытии увеличивается и достигает предельных значений: в отсутствие сахараина 20,5 ат. %, в присутствии сахараина – 5,5 ат. %. При увеличении катодной плотности тока от 1 до  $4 \text{ А/дм}^2$  происходит снижение содержания фосфора в покрытии от 7 до 5,5 ат. % в присутствии сахараина, без добавки сахараина – от 21,3 до 16,3 ат. %. Скорость осаждения Ni-P при плотности тока  $3 \text{ А/дм}^2$  составляет  $21 \pm 1 \text{ мкм/ч}$ .

По данным рентгенографических исследований никелевое покрытие кристаллизуется с ГЦК кристаллической решеткой, имеющей параметр  $a = 0,3524 \text{ нм}$ . Для покрытия характерна текстура с преимущественным расположением кристаллографических плоскостей 100 параллельно плоскости покрытия. Физическое уширение рентгеновских дифракционных линий незначительно ( $\beta_{222} = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ рад}$ ) и связано с углом рассеяния  $\Theta$  зависимостью  $\beta \sec \Theta$ , что свидетельствует о дисперсности кристаллитов электроосажденного Ni. Микротвердость никелевого покрытия составляет  $H_{0,49} = 2640 \text{ МПа}$ . При осаждении сплава Ni-P с концентрацией фосфора 1,5 ат.% про-

исходит формирование ГЦК кристаллической решетки с меньшим параметром  $\alpha = 0,3520$  нм. Также происходит перераспределение интенсивностей между рефлексами 111, 200 и 220. Твердость покрытия при этом возрастает до  $H_{0,49} = 6500$  МПа, а физическое уширение дифракционной линии 222 увеличивается до  $\beta_{222} = 24,9 \cdot 10^{-3}$  рад. При этом  $\beta \sim \text{tg}\Theta$ , что указывает на большое количество дефектов кристаллической решетки, присутствующих в осажденном покрытии. Уменьшение параметра решетки сплава свидетельствует о том, что атомы фосфора замещают атомы никеля в его кристаллической решетке. При увеличении содержания фосфора до 12 ат.% покрытие Ni-P все еще сохраняет преимущественно кристаллическую структуру и на рентгенограммах регистрируются дифракционные линии от матричного ГЦК твердого раствора. Вместе с тем в области углов рассеяния, отвечающих положению линии 111, формируется мощный дифракционный максимум, а остальные дифракционные линии сильно размываются и их интенсивность существенно уменьшается. В области углов рассеяния  $2\Theta = 90-110^\circ$  регистрируется существенное повышение фоновой интенсивности. Указанные особенности рентгеновской дифракционной картины свидетельствуют о формировании в покрытии смешанной аморфно-кристаллической структуры. Твердость покрытий при этом достигает максимальных значений  $H_{0,49} \approx 7000$  МПа. Величина физического уширения дифракционных линий кристаллической фазы также увеличивается ( $\beta_{222} \approx 70-80 \cdot 10^{-3}$  рад.). Параметр кристаллической решетки сплава при этом значительно возрастает, что указывает на образование в сплаве твердого раствора фосфора в никеле с расположением атомов фосфора в позициях внедрения и замещения. При концентрациях фосфора в покрытиях, равных 16–20 ат.% на дифрактограммах регистрируются только размытые максимумы-гало, характерные для дифракции от аморфных материалов. Значения твердости сплавов Ni-P с аморфной структурой составляют 5400–5500 МПа. Проведенные оценки величины среднего межатомного расстояния  $R_1$  для аморфных покрытий Ni-P свидетельствуют о том, что с увеличением содержания фосфора в покрытии значения межатомного расстояния несколько снижаются от  $R_1 = 0,250$  нм (16 ат.% P) до  $R_1 = 0,249$  нм (20 ат.% P). Уменьшение

величины  $R_1$  в аморфных покрытиях Ni-P, по-видимому, обусловлено возрастанием плотности заполнения атомами фосфора пор и возникновением химических связей между атомами никеля и фосфора. Проведенные измерения интенсивности изнашивания покрытий Ni-P свидетельствуют об отсутствии корреляции между твердостью и износостойкостью. В частности, интенсивность изнашивания покрытий Ni-P (5–12 ат.%), имеющих повышенные значения твердости, превышает интенсивность изнашивания покрытий с содержанием фосфора 16–20 ат.%, характеризующихся относительно более низкой твердостью. Кроме этого с увеличением концентрации фосфора от 16 до 20 ат.% износостойкость покрытий возрастает.

## **МНОГОСЛОЙНЫЙ МАТЕРИАЛ ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ**

Перельгин Ю.П., Киреев С.Ю., Лось И.С., Розен А.Е.

*Пензенский государственный университет, ул. Красная 40, Пенза, 440026,  
Россия телефон / phone: (841-2) 368270 телефакс / fax: (841-2) 565122  
e-mail: pyp@pnzgu.ru*

Защита от коррозии металлических конструкций и оборудования в области переработки промышленных и бытовых отходов, утилизации химического оружия, развития технологий сверхкритического окисления является важной задачей материаловедения и науки защиты от коррозии.

Целью данной работы является теоретическое обоснование и практическое подтверждение способов защиты от коррозии путем создания многослойных металлических материалов (как минимум из трех слоев), полученных методом сварки взрывом [1], в котором чередуются слои различного химического состава. Выбор состава слоев зависит от соотношения электрохимических потенциалов и состава среды. Техническое решение защищено международной заявкой на патент WO2010/036139A1. В настоящее время осуществляется патентование по национальным процедурам.

В этом случае защита от коррозии будет осуществляться по принципу протекторной защиты следующим образом: слой, непосредственно контактирующий с агрессивной средой, должен иметь высокую стойкость против общей коррозии и обладать достаточно высоким значением электрохимического потенциала. Второй слой служит протектором и имеет более низкий стандартный электрохимический потенциал по сравнению с первым. Третий слой должен быть по свойствам и составу быть аналогичен первому. В процессе эксплуатации на рабочей поверхности образуются участки питтинговой коррозии, которые распространяются вглубь слоя. При достижении агрессивной средой второго слоя, в нем начинается контактная коррозия, перерастающая в общую коррозию в общую коррозию протекторного слоя.

Для защиты от питтинговой коррозии металла внешнего слоя может быть использован протекторный слой стационарный электро-

химический потенциал, которого превышает электрохимический потенциал сплава наружного слоя. В этом случае при соответствующем подборе материалов при достижении в результате развития питтинга в материале первого слоя и достижении материала второго слоя, потенциал сплава наружного слоя, в результате возникновения контактной разности потенциалов, будет находиться в пассивной области, и, следовательно, не будет подвергаться коррозии.

Проводили эксперименты с образцами состава 08X18H10T - сталь 10 - 08X18H10T (а) при выдержке в растворе хлорида натрия (0,1 моль/л) в течение 4100 часов и 08X18H10T - медь - 08X18H10T (б) при выдержке в растворе хлората калия (0,1 г-экв/л) в течение 4700 часов при комнатной температуре. На рисунке приведены фотографии образцов после удаления продуктов коррозии.

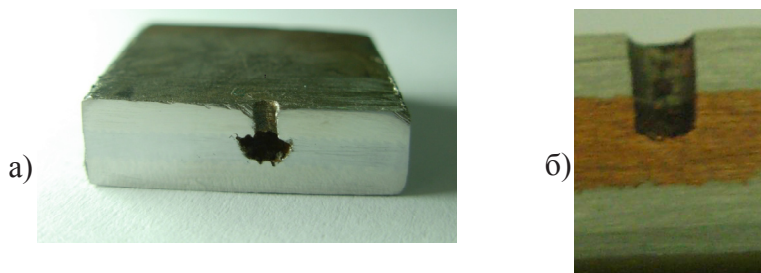


Рисунок. Вид образцов после коррозионных испытаний

Как видно из представленного рисунка в первом случае коррозии подвергается только средний слой, изготовленный из Ст3, а во втором случае коррозии не подвергается ни один из материалов слоев, что находится в полном соответствии с теоретическими предположениями.

Следует отметить, что, как в первом, так и во втором случае, искусственный питтинг диаметром 1 мм предотвращает коррозию внешнего слоя площадью 1000 мм<sup>2</sup>.

#### *Литература*

1. Атрощенко Э.С., Лось И.С. Технология получения биметаллических материалов сваркой взрывом/ Произв. – техн. журнал «Новые промышленные технологии»- М., 1996, вып. 1 (272). С. 22-28.



## **НОВОЕ в ТЕХНИЧЕСКОМ РЕГУЛИРОВАНИИ СТРАН ТАМОЖЕННОГО СОЮЗА**

Полякова Л.В.

*Российский химико-технологический университет им.Д.И.Менделеева  
125047, Москва, Миусская пл.д.9, тел.(8)499-94-25,  
e-mail:polyakova@muctr.ru*

Путь к созданию Таможенного союза на пространстве СНГ был непростым. В целях перевода сотрудничества стран на качественно новый уровень 10 октября 2000 г. в г. Астане президентами Беларуси, Казахстана, Киргизии, России и Таджикистана был подписан Договор об учреждении Евразийского экономического сообщества (ЕврАзЭС). В лице ЕврАзЭС страны создали межгосударственную структуру, которая поставила перед собой главную задачу – достижение глубокой экономической интеграции. Ее осуществление предполагает три логических этапа: создание зоны свободной торговли, формирование Таможенного союза и Единого экономического пространства. Таможенный союз на начальном этапе формируется тремя государствами Беларусью, Казахстаном и Россией. Ключевыми точками в работе по созданию Таможенного союза являются: 1 января 2010 года – формирование правовой базы таможенного союза (ТС); 1 июля 2010 года – формирование единой таможенной территории Беларуси, Казахстана и России, на которой действует Таможенный кодекс ТС, и вступление в силу Договора о Таможенном кодексе ТС для трех стран с 6 июля 2010 г.; 1 июля 2011 года – это завершающий элемент формирования единой таможенной территории, в пределах которой обеспечивается свободное перемещение как товаров, произведенных в странах ТС, так и товаров, происходящих из третьих стран. 19 октября 2011 г. на заседании глав ЕврАзЭС было заявлено о присоединении Киргизии к Таможенному союзу.

С целью обеспечения функционирования и развития ТС и единого экономического пространства (ЕЭП) создается Евразийская экономическая комиссия (ЕЭК). Она станет преемницей комиссии ТС, деятельность которой прекращается 1 июля 2012 г. Коллегия комиссии станет постоянно действующим профессионально-исполнительным органом из девяти членов (по три от каждой страны). В связи с решением Ко-

миссии таможенного союза № 319 о гармонизации технического регулирования с Европейским Союзом, к 1 января 2012г. прекращается разработка новых национальных технических регламентов. В дальнейшем начинают разрабатываться общие регламенты трех стран ТС. Первыми будут приняты те регламенты, которые были уже приняты в одном из государств трех сторон и одновременно с этим параллельно будут разрабатываться и приниматься наиболее важные технические регламенты. В настоящее время уже Комиссией ТС принят технический регламент безопасности легкой промышленности, в котором определен ряд стандартов, добровольное применение которых обеспечит соблюдение требований принятого техрегламента. Комиссией ТС утвержден новый технический регламент безопасности пищевой продукции. В законное действие новые требования данного регламента вступят 01.07.2013г. Все декларации и сертификаты соответствия, выданные до момента вступления в силу нового документа, будут считаться действительными (максимум – до 15.02. 2015г.). Комиссией ТС одобрен технический регламент на фруктовые и овощные соки и определен список соответствующих нормативов. Разработан и опубликован проект техрегламента, касающийся безопасности лакокрасочных материалов.

В январе 2012 г. Президент РФ Д. Медведев принял предложение правительства РФ о подписании соглашения об устранении технических барьеров в торговле Таможенного союза со странами СНГ, не входящими в ТС. Проект соглашения предполагает, что любая из стран СНГ может применять техрегламенты ТС и решения Комиссии ТС. Заинтересованное государство, обратившись в ЕЭК, может присоединиться к одному из двух режимов технического регулирования – альтернативному или безальтернативному. Под альтернативным режимом техрегулирования понимается режим, при котором заинтересованное государство по своему выбору применяет техрегламенты ТС наряду с действующими национальными техрегламентами и другими документами техрегулирования.

Предполагается возможное расширение Таможенного союза. К ТС могут присоединиться и другие члены ЕврАзЭС, в частности Таджикистан. 24 октября 2011 г. Молдова начала изучение вопроса о присоединении к Таможенному союзу. Новая Зеландия и Вьетнам планируют заключить соглашение о свободной торговле с Таможенным союзом. В октябре 2011 г. продолжены переговоры о присоединении Сирии к ТС, был разработан проект о создании зоны свободной торговли.

## ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АНОДА В СХЕМЕ ЗАЩИТЫ ПОДЗЕМНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ ОТ КОРРОЗИИ

Попов А.В., Рудой В.М., Останин Н.И., Желобецкий В.А., Алимпиев П.А.

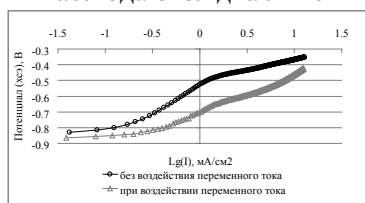
УРФУ имени первого Президента России Б.Н.ЕЛЬЦИНА  
620002, г.Екатеринбург, ул.Мира, 19;  
тел. +79226131934; popov1979alex@gmail.com

При электрохимической защите (ЭХЗ) подземных трубопроводов от коррозии в качестве анодов часто используют бывшие в употреблении стальные трубы. В процессе растворения стальные аноды покрываются слоем плохо растворимых соединений железа, что приводит к увеличению напряжения и повышению расхода электроэнергии. Разработка методов активации электрохимических процессов анодного растворения стали в грунте является важной как научной, так и практической задачей.

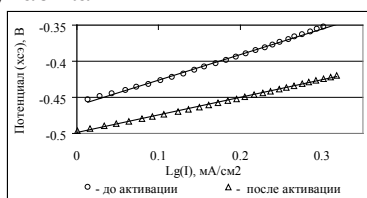
В данной работе проведены исследования процессов анодного растворения трубной стали, в условиях имитирующих подземную коррозию и длительную анодную поляризацию постоянным током при кратковременном воздействии переменного тока.

Обнаружено активирующее действие переменного тока в условиях моделирующих состояние анода при электрохимической защите, выразившееся в уменьшении поляризуемости и смещении бестокового потенциала в электроотрицательную область.

Как следует из общего вида поляризационных кривых (рис. 1), на них наблюдаются два линейных участка.



**Рис.1.** – Поляризационные кривые:  
1 – до наложения переменного тока;  
2 – после наложения переменного тока  
(3 мА/см<sup>2</sup>, частота 50 Гц)



**Рис.2.** – Поляризационные зависимости в полулогарифмических координатах стального электрода после выдержки в грунте

По-видимому это связано со сменой механизма растворения при высоких значениях поляризации. Кинетические параметры оценивались по участкам в интервале рабочих плотностей тока анодов при эксплуатации их в условиях катодной защиты ( $\sim 10 \div 100 \text{ А/м}^2$ ).

Наиболее сильно эффект влияния переменного тока сказывается при наложении переменного тока при растворении анодов после длительной выдержки в грунте. Установлено, что при наложении переменного тока на постоянный, поляризуемость стального анода в электролите моделирующем грунтовые воды, снижается.

Как следует из данных, приведенных на рис. 2, в этом случае и величины анодного потенциала, и угловые коэффициенты (0,362 – без наложения переменного тока и 0,244 – при наложении переменного тока) указывают на снижение поляризуемости стали при активации анодов переменным током.

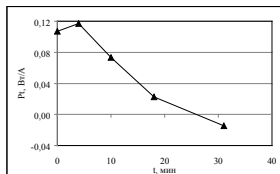
Уменьшение анодного потенциала позволяет снизить напряжение катодной защиты без снижения катодного потенциала и уменьшения защитного тока. Мерой электрохимической эффективности этого воздействия может служить приведенная интегральная величина уменьшения потребляемой мощности, которая зависит от времени последействия переменного тока ( $P_t$ ):

$$P_t = [1/(i_1 - i_2)] \int_{i_1}^{i_2} \Delta E_t(i) di,$$

где  $\Delta E_t(i)$  представляет собой разность потенциалов при определенной плотности тока между значением анодного потенциала без активации и величиной потенциала после активации переменным током.

Как видно на рис.3, положительный эффект сохраняется примерно до скважности подачи переменного напряжения 20 минут.

Если не учитывать расход энергии переменного тока, то, даже при минимальной эффективности, снижение потребляемой мощности может составить до 700 кВт·час/год при амперной нагрузке в 1А.



**Рис.3.** – Изменение приведенной интегральной мощности  $P_t$  (Вт/А) от длительности паузы  $t$  (мин.) после воздействия переменного тока

## ПОВЫШЕНИЕ МАЛОЦИКЛОВОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ДЕТАЛЕЙ ГТД УПРОЧНЕНИЕМ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Портер А.М.<sup>1</sup>, Букацкий С.А.<sup>2</sup>, Лёшин Д.П.<sup>2</sup>, Букацкий А.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ОАО «НПО «САТУРН», г. Рыбинск; <sup>2</sup>Рыбинский государственный  
авиационный технологический университет им.П.А. Соловьёва, 152934,  
Ярославская обл., г. Рыбинск, ул. Пушкина, д.53, тел. +74855280470, факс  
+74855213964, root@rgata.ru; <sup>3</sup>Ярославский государственный технический  
университет, г. Ярославль

В связи с пониженными запасами циклической прочности ряд наиболее ответственных и трудоёмких деталей ГТД – валы и диски, содержащие концентраторы напряжений, имеют ограниченный ресурс. Одним из способов повышения многоциклового долговечности деталей является применение упрочнения методом поверхностного пластического деформирования (ППД) с использованием дробеструйной обработки микрошариками, позволяющего регулировать свойства поверхностного слоя материала деталей. Однако в малоциклового области, где при каждом нагружении в концентраторах напряжений деталей возникают пластические деформации, полагают, что ППД не эффективно. Поскольку максимальные рабочие напряжения возникают на поверхности концентраторов, а при упрочнении ППД в поверхностном слое создаются благоприятные остаточные напряжения (ОН) сжатия, то есть основания считать, что при соответствующей степени деформационного упрочнения можно достичь повышения долговечности деталей и в малоциклового области. Поэтому на ОАО «НПО «Сатурн» были проведены исследовательские работы по оценке эффективности поверхностного упрочнения лопаточных пазов типа «ласточкин хвост» дисков 1-й ступени компрессора низкого давления.

Упрочнение ремонтных дисков осуществлялось на роботизированной установке Vapor Blast фирмы Rosler стальными микрошариками диаметром 300–500 мкм при давлении воздуха 0,1 МПа. Эффективный режим упрочнения определяли по эпюре распределения ОН. Перед упрочнением галтельные переходы в лопаточных пазах диска перепротягивались на глубину  $0,5 \pm 0,1$  мм для снятия поверхностного слоя материала с максимальными повреждениями, образующимися при пластическом деформировании в процессе эксплуатации.

Для определения эффективности мероприятий и проведения испытаний на малоциклового усталость (МЦУ) опытные образцы вырезали из сле-

дующих типов дисков: а) нового без наработки (брак при изготовлении); б) прошедшего эквивалентно-циклические испытания (ЭЦИ) на специальной установке для испытания роторов УИР-3; в) бывшего в эксплуатации на двигателе Д 30КУ-154 с наработкой 17995 часов/5545 циклов; г) из диска варианта в) с доработкой перепротяжкой и упрочнением.

Испытания образцов на МЦУ проводили при консольной схеме закрепления на установке фирмы MTS модели 322 с усилием  $P = 2,5 \pm 0,1$  кН по отнулевому трапецеидальному циклу нагружения частотой  $f = 0,25$  Гц. Уровень напряжений  $\sigma_{\max} = 1160 \pm 15$  МПа контролировали тензометрическим методом. Результаты испытаний показали, что циклическая долговечность перепротянутых и упрочненных образцов в 3 – 4 раза больше долговечности образцов из серийных дисков.

Наряду с образцами на установке УИР-3 были проведены сравнительные эквивалентно-циклические испытания (ЭЦИ) четырёх дисков с приблизительно одинаковой наработкой после эксплуатации. Испытания проводили по трапецеидальному циклу с выдержкой 20 секунд на максимальной частоте вращения в составе двигателей. Два диска проходили испытания в исходном состоянии, и два после перепротяжки с последующим упрочнением лопаточных пазов. Циклическая наработка доработанных дисков превысила наработку дисков без мероприятия в  $2,9 \div 3,7$  раза.

Для расчётной оценки влияния перепротяжки и последующего упрочнения на НДС и долговечность дисков в системе ANSYS на основе [1] была разработана специальная методика моделирования эшюры ОН, образовавшихся в поверхностном слое детали при упрочнении перепротянутого паза. В модели диска компрессора использовались элементы Solid 45 и Solid-Shell 190.

Расчёт циклической долговечности диска с ремонтными мероприятиями, выполненный с использованием параметров НДС, полученных на основе вышеописанной конечно-элементной модели, показал увеличение количества циклов до разрушения в 3 раза, что соответствует результатам сравнительных испытаний.

Проведённые расчётно-экспериментальные исследования свидетельствуют о достаточно большой эффективности применения упрочнения методом ППД для повышения долговечности не только в многоцикловой, но и в малоцикловой области.

1. Букатый А.С. Разработка метода определения режимов упрочнения тонкостенных деталей ГТД на основе исследования технологических остаточных напряжений и деформаций / – Автореф. ... канд. техн. наук: 01.02.06; 05.07.05 / СГАУ. Самара, 2009. – 16 с.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА ОЛОВО-ИНДИЙ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рыбин А.А., Медведев Г.И., Макрушин Н.А.

*Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева, 301650, Тульская обл., г. Новомосковск, ул. Дружбы, 8, (48762) 6-16-24, andrewrybin2@gmail.com*

Изучено электроосаждение сплава Sn-In из сульфатного электролита с органическими добавками. Состав электролита для электроосаждения сплава Sn-In, г/л:  $\text{SnSO}_4 - 5-30$ ;  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 5-65$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 20-200$ . В качестве органических веществ исследовали: синтанол ДС-10 – 0,5-2 г/л; формалин (37% р-р) – 1-10 мл/л; бутендиол-1,4 – 5-20 мл/л. Эксперименты проводили при температуре 20°C в электролите как с перемешиванием так и без него.

Результаты исследований по влиянию органических веществ на внешний вид получаемых покрытий показали, что качественные покрытия с блеском при  $i_{\kappa} = 1-7 \text{ А/дм}^2$  получаются только при совместном присутствии в электролите синтанола, формалина (37%-й раствор) и бутендиола-1,4. Отклонение от этих пределов концентраций приводит к получению некачественных светло-серых и матовых покрытий.

Следует отметить, что блестящие покрытия получаются только в электролите с перемешиванием. Без перемешивания получают матовые покрытия.

Установлено, что состав сплава сильно зависит от соотношения концентраций Sn(II) и In(III) в электролите. Так, в электролите, содержащем  $\text{SnSO}_4 - 30 \text{ г/л}$ ;  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 5-20 \text{ г/л}$  и органические добавки, получается сплав с содержанием индия от 1 до 10 мас.% при  $i_{\kappa} = 1-7 \text{ А/дм}^2$ . Повышение концентрации соли индия при постоянном содержании соли олова в электролите приводит к увеличению содержания индия в сплаве.

С другой стороны, в электролите состава  $\text{SnSO}_4 - 5 \text{ г/л}$ ;  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30-90 \text{ г/л}$  в присутствии органических ве-

ществ получается сплав с содержанием индия в зависимости от катодной плотности тока от 47 до 57% мас.%, однако в этом случае уменьшается рабочий интервал плотностей тока до 1–2 А/дм<sup>2</sup>.

Установлено, что с ростом катодной плотности тока ВТ сплава уменьшается. Наиболее сильное снижение ВТ наблюдается в электролите содержащем более высокую концентрацию соли индия.

Исследовано влияние концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и катодной плотности тока на содержание индия в сплаве. Показано, что с ростом концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в электролите содержание индия в сплаве проходит через максимум, который наблюдается при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  равной 100 г/л. Выход по току с ростом концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$  уменьшается.

Исследована катодная поляризация при электроосаждении олова, индия, и сплава Sn-In. Рассчитаны парциальные плотности тока выделения Sn и In в сплав. Построена зависимость  $\lg[\text{Sn}]/[\text{In}] - \lg[\text{Sn}^{2+}]/[\text{In}^{3+}]$  для сплавов различного состава. На основании этих данных сделано заключение о том, что для сплавов содержащих от 10 до 1 мас.% In образуется сплав типа механической смеси, а для сплавов содержащих от 57 до 47 мас.% In – сплав типа твердого раствора.

Исследована зависимость степени блеска (Б) и степени заполнения поверхности (Θ) от катодной плотности тока. Показано, что степень блеска проходит через максимум, а степень заполнения снижается с ростом катодной плотности тока. Величина Θ в области  $i_{\text{к}}$  для получения блестящих покрытий ( $i_{\text{к}} = 1-7$  А/дм<sup>2</sup>) изменяется от 95 до 41%.

Проведенные исследования позволили разработать сульфатные электролиты для электроосаждения сплава Sn-In с различным содержанием индия в сплаве:

- Электролит №1, г/л:  $\text{SnSO}_4 - 25-30$ ;  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 5-30$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 90-100$ ; синтанол ДС-10 – 1-2; формалин (37% р-р) – 5-7 мл/л; бутидиол-1,4 – 10-15 мл/л;  $t = 18-25^\circ\text{C}$ ;  $i_{\text{к}} = 1-7$  А/дм<sup>2</sup>; механическое перемешивание; содержание индия в сплаве: 1-10 мас. %; ВТ = 97-68%.

- Электролит №2, г/л:  $\text{SnSO}_4 - 5-10$ ;  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30-90$ ;  $\text{H}_2\text{SO}_4 - 90-100$ ; синтанол ДС-10 – 1-2; формалин (37% р-р) – 5-7 мл/л; бутидиол-1,4 – 10-15 мл/л;  $t = 18-25^\circ\text{C}$ ;  $i_{\text{к}} = 1-2$  А/дм<sup>2</sup>; механическое перемешивание; содержание индия в сплаве: 47-57 мас. %; ВТ = 98-73%.

В качестве анодов можно использовать олово, индий, сплав олово-индий.



## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ХРОМА (III)

Салахова Р.К., Ильин В.А.

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

Износостойкость и антифрикционные свойства композиционных покрытий (КП) определяются в основном микротвердостью, химическим составом и структурными особенностями осадков. Поэтому для получения композиционных покрытий заданного состава с прогнозируемыми физико-механическими свойствами, обеспечивающими улучшенные триботехнические показатели, необходимо оптимизировать состав электролитов по концентрации вводимых в них микрочастиц и режимы электроосаждения КП.

Для осаждения никелевых композиционных покрытий в качестве базового состава использовали сульфаминовокислый электролит, а для получения композиционных покрытий на основе хрома (III) – оксалатно-сульфатный электролит. В данные электролиты были введены суспензии наноразмерных частиц оксидов металлов ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ) и двухкомпонентная композиция микрочастиц оксида алюминия и дисульфида молибдена.

Оптимизацию составов электролитов и режимов осаждения композиционных покрытий проводили с использованием двухфакторной модели математического планирования эксперимента.

На основании математической обработки результатов экспериментов, проведенных в соответствии с выбранной матрицей, рассчитаны коэффициенты регрессии и получены уравнения, описывающие зависимость микротвёрдости композиционных покрытий ( $Y_1$ , МПа) и объёмного содержания микрочастиц в матрице покрытий ( $Y_2$ , % об.) от концентрации вводимых в электролит микрочастиц  $Al_2O_3$  ( $X_1$ , г/л) и  $MoS_2$  ( $X_2$ , г/л).

Для электролита никелирования:

$$Y_{1(Ni)} = 5622 + 533 X_1 - 167 X_2 - 50 X_1 X_2 + 67 X_1^2 - 33 X_2^2 \quad (1)$$

$$Y_{2(Ni)} = 8,87 + 2,45 X_1 + 0,4 X_2 + 0,25 X_1 X_2 + 0,025 X_1^2 \quad (2)$$

Для электролита хромирования:

$$Y_{1(Cr)} = 9155 + 833 X_1 - 217 X_2 + 167 X_1 X_2 + 117 X_1^2 + 50 X_2^2 \quad (3)$$

$$Y_{2(\text{Cr})} = 4,31 + 1,57X_1 + 0,25X_2 - 0,075X_1X_2 - 0,067 X_1^2 - 0,017X_2^2 \quad (4)$$

Как видно из уравнений (1-4), наблюдается прямая зависимость исследуемых параметров покрытий от содержания оксида алюминия в электролите и обратно пропорциональная зависимость величины микротвёрдости КП от концентрации дисульфида молибдена, выполняющего роль антифрикционного смазывающего наполнителя. По полученным зависимостям для  $Y_1$  и  $Y_2$  выбраны оптимальные концентрации модифицирующих добавок, обеспечивающих осаждение хромовых композиционных покрытий с микротвёрдостью до 10200 МПа при объемном содержании микрочастиц в покрытии - 5,8% и никелевых КП с микротвёрдостью до 6000 МПа при объемном содержании микрочастиц - 11,5%.

Факторами оптимизации режимов осаждения антифрикционных, износостойких никелевых и хромовых КП выбраны плотность тока  $X_3$ , (А/дм<sup>2</sup>) и температура электролита  $X_4$ , (°С), параметрами оптимизации - микротвёрдость покрытий  $Y_3$  (МПа) и скорость осаждения  $Y_4$  (мкм/мин). На основании математической обработки результатов экспериментов получена регрессионная модель функций отклика от токовых и температурных режимов осаждения хромовых и никелевых покрытий.

Для осаждения КП на основе никеля:

$$Y_{3(\text{Ni})} = 5477,8 + 341,7X_3 + 33,3X_4 + 12,5X_3X_4 + 158,3 X_3^2 - 66,7 X_4^2 \quad (5)$$

$$Y_{4(\text{Ni})} = 0,75 + 0,16 X_3 + 0,1X_4 \quad (6)$$

Для осаждения КП на основе хрома (III):

$$Y_{3(\text{Cr})} = 10600 + 280X_3 - 1170 X_4 + 350 X_3X_4 - 150 X_3^2 - 600 X_4^2 \quad (7)$$

$$Y_{4(\text{Cr})} = 0,73 + 0,2X_3 - 0,1X_4 - 0,2X_3^2 \quad (8)$$

Согласно полученным уравнениям (5-8), решающим фактором, определяющим величины микротвёрдости и скорости осаждения композиционных никелевых и хромовых покрытий, является плотность тока. Рассчитанные уравнения регрессии позволили выбрать оптимальные режимы осаждения КП на основе никеля и хрома (III).

Отклонение расчётных значений функций отклика от экспериментальных данных для процессов осаждения КП на основе никеля и хрома не превышает 7%, что свидетельствует об адекватности полученных математических моделей и высокой воспроизводимости экспериментальных данных.

## КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАКИРОВАННЫХ И НЕПЛАКИРОВАННЫХ ЛИСТОВ Д16ЧТ В МОРСКОМ КЛИМАТЕ

Семёнычев В.В.

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

Образцы из лакированных и нелакированных листов сплава Д16ЧТ экспонировали на расстояниях 50, 100, 200, 500 и 2000 м от моря в районе г. Батуми. Стенды с образцами располагались под навесами, исключающими попадание на образцы атмосферных осадков и прямой солнечной радиации, но обеспечивающих свободную циркуляцию воздуха. Скорость осаждения хлоридов определяли на тех же расстояниях от моря методом «сухого полотна». В качестве критериев, оценивающих коррозионную стойкость образцов, выбраны время до появления первых очагов коррозии, скорость коррозии, глубина и площадь коррозионных поражений, а так же изменение механических характеристик после 30 месяцев коррозионных испытаний. Исходные механические характеристики лакированных образцов соответствовали следующим значениям:  $\sigma_{\text{в}} = 470$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 330$  МПа, нелакированных  $\sigma_{\text{в}} = 490$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 350$  МПа.

Полученные результаты исследований приведены в таблице, из которой видно, что скорость осаждения ионов хлора с удалением от моря падает и в точках удалённых от моря на 50 м и 2000 м отличается более чем в 10 раз. Анализ измерения исследуемых характеристик позволил установить, что скорость коррозии, глубина и площадь коррозионных поражений убывают с ростом расстояния от моря, а время до появления первых очагов коррозии растёт. В результате проведённых исследований установлено, что десятикратное снижение скорости осаждения ионов хлора (50 м и 2000 м) приводит к уменьшению площади коррозионных поражений лакированных образцов в 3 раза, глубины коррозионных поражений в 9 раз, скорости коррозии – более чем в 25 раз.

Наиболее красноречиво о преимуществе в коррозионной стойкости лакированных образцов перед нелакированными свиде-

тельствуют результаты их механических испытаний после 2,5 лет экспозиции, из которых видно, что прочностные характеристики плакированных образцов сохранились на исходном уровне, в то время как свойства неплакированных заметно снизились.

Измеряемая характеристика	Расстояние от моря, м				
	50	100	200	500	2000
Скорость осаждения хлоридов, мг/м <sup>2</sup> · сут	7,7	4,1	3,5	1,6	0,7
Время до появления первых очагов коррозии, сутки	2/10*	8/15	10/30	20/90	25/180
Площадь коррозионных поражений, %	100/60	100/50	95/30	95/30	90/20
Скорость коррозии, г/м <sup>2</sup> · год	5/2,6	5/2	3/1,5	1/0,3	0,1/0,01
Глубина коррозионных поражений, мм	0,9/0,09	0,35/0,08	0,25/0,05	0,15/0,03	0,1/0,01
$\sigma_p$ , МПа	390/470	390/470	400/470	430/470	460/470
$\sigma_{0,2}$ , МПа	270/330	280/330	290/330	300/330	310/330

\* - в числителе даны значения характеристик неплакированных образцов, а в знаменателе – плакированных.

Проведённые исследования показали, что интенсивность коррозионных поражений листов сплава Д16чТ в значительной мере зависит от места их экспозиции, то есть от концентрации хлоридов. При этом степень поражения материала коррозией с увеличением расстояния от моря многократно снижается, что следует учитывать при выборе места базирования авиационной техники на прибрежных аэродромах.

Таким образом, по всем изученным критериям, оценивающим стойкость материала к климатическим воздействиям (время до появления первых коррозионных поражений, площадь коррозии, скорость коррозии и глубина коррозионных поражений), плакированный материал имеет несомненное преимущество перед неплакированным.

## **ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ЦИНК-НИКЕЛЬ**

Серов А.Н.

ООО «Суртек» (Россия — Германия);  
127015, Москва, ул.Складочная, д.16, стр.1; тел./факс: (495) 660-02-67;  
e-mail: ans.ru@surtec.com

Щелочные технологии нанесения покрытий сплавом цинк-никель зачастую рассматриваются лишь как модификация цинкатных электролитов цинкования, в связи с чем считается, что для перехода к работе с цинк-никелевыми электролитами не требуется дооснащение линии и изменение схемы технологического процесса.

Несмотря на постоянно совершенствующиеся технологии, нанесение сплава цинк-никель остается одним из наиболее сложных и трудоемких процессов в гальванотехнике. Существующие технологии получения таких покрытий предъявляют высокие и жесткие требования как к оборудованию, так и к точности соблюдения параметров процесса и операциям предварительной подготовки.

Современные технологии характеризуются весьма низкой зависимостью состава сплава от катодной плотности тока, что, в частности, позволяет наносить равномерные по химическому составу покрытия на детали сложной конфигурации. При этом сохраняется достаточно сильная зависимость состава сплава от температуры электролита. Несомненно, что при нанесении покрытия в температурном интервале, рекомендованном разработчиком технологии, состав осаждаемого сплава будет укладываться в диапазон оптимального состава (12 — 15% Ni). Тем не менее, температура электролита оказывает влияние на цвет формирующейся пассивной пленки, и сильное различие цвета покрытия от партии к партии (или даже от загрузки к загрузке), что может быть расценено контролирующим органом как брак. В связи с этим настоятельно рекомендуется поддерживать температуру электролита с точностью до 10С.

Предварительная подготовка влияет на процесс осаждения сплава не только в традиционном понимании (качественное удаление

с поверхности масло-жировых загрязнений, окалины, ржавчины и т.п.), но и может, при нарушении технологической схемы, приводить к осаждению покрытий с пониженной толщиной или отсутствию покрытия как такового (особенно сильно этот эффект проявляется в барабанных установках).

Постоянный аналитический контроль электролита является одной из составляющих успешной работы с электролитами для осаждения сплава цинк-никель. Анализ электролита (на содержание основных компонентов и ячейка Хулла) должен проводиться не реже одного раза в смену. Поскольку качество покрытия зависит от большого числа факторов (концентрации основных компонентов и органических добавок, температура, плотность тока) необходимо протоколировать значение каждого из параметров в процессе работы ванны. Эта мера дает представление о состоянии электролита в режиме реального времени (или максимально близко к нему), позволяя своевременно вносить необходимые изменения и обеспечивать выпуск продукции надлежащего качества.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОФТОРОПЛАСТОВЫХ ПОКРЫТИЙ**

Соболева Е.С., Гайфулина А.Н., Глазков А.Ю., Вихрев А.Н.

*Ярославский государственный технический университет 150053 г.  
Ярославль, Московский проспект, д.88,  
тел./факс 8-4852-44-08-10, es.soboleva@mail.ru*

Одним из современных направлений химии является использование полимеров в качестве покрытий для защиты поверхности металла и придания ей специальных свойств. С этой точки зрения фторированные полимерные материалы представляют особый интерес. Благодаря повышенной стойкости к различным воздействиям весьма целесообразным представляется их использование для получения покрытий широкого спектра назначения. Однако их применение с этой целью весьма ограничено из-за сложной технологии переработки фторполимеров в покрытия, а также в связи с высокой адгезионной инактивностью по отношению к металлическим поверхностям. Данные проблемы могут быть решены при формировании металлополимерных покрытий из водных дисперсий фторопласта с использованием метода катодного электроосаждения. Включение в состав полимерного покрытия металла придает ему такие свойства, как высокие тепло- и электропроводность, сопротивление механическому износу. Покрытие имеет надежное сцепление с основой при сохранении антиадгезионных и водоотталкивающих свойств, свойственных полимеру. В процессе катодного формирования композиционных металлополимерных покрытий происходит сочетание электролитического выделения металлов с внедрением в них дисперсных фторопластовых частиц.

Одной из возможных областей применения металлофторопластового покрытия является его нанесение на детали уплотнительной аппаратуры, эксплуатируемой в особо агрессивных средах. Наличие фторопласта придает уплотнительному соединению герметичность, химическую стойкость, способность выдерживать циклические нагрузки. В то же время металлическая составляющая образует каркас, позволяющий приобрести необходимую прочность, твердость и износостойкость.

Целью наших исследований являлось исследование коррозионной стойкости металлофторопластового покрытия. В качестве объекта исследования было взято двухслойное медь-никельфторопластовое покрытие толщиной 20 мкм, термообработанное при температуре 300°C в течение 30 минут. Покрытие наносилось сначала из ванны с медьфторопластовым электролитом – суспензией на основе сернокислого электролита меднения, затем – из никельфторопластового электролита – суспензии на основе электролита Уоттса. В качестве полимера использовался порошок фторопласта – сополимер тетрафторэтилена с этиленом. Обоснованием для выбора условий, в которых проводились испытания медь-никельфторопластовых покрытий, являлись условия эксплуатации испытуемых деталей, эквивалентом которых выступала агрессивная среда азотной кислоты с молярной концентрацией 0,1 при температуре 40°C.

Поскольку данное композиционное покрытие являлось двухслойным, то изучалось коррозионное, а, точнее, анодное поведение каждого слоя в отдельности в сравнении с чистыми медным, никелевым и медь- никелевым покрытиями, а также образцы с медь-никельфторопластовым покрытием без термообработки.

В результате проведенных испытаний установлено, что коррозионная стойкость термообработанных медьфторопластовых и никельфторопластовых покрытий значительно превышает стойкость образцов, не подверженных термообработке. А максимальной коррозионной стойкостью обладают двухслойные медь-никельфторопластовые покрытия, прошедшие термообработку при температуре 300°C. Можно предположить, что это связано с тем, что в процессе термообработки образцов на границе раздела металлических фаз в результате взаимодиффузии продуктов термоокисления может образовываться переходный слой, обладающий повышенной коррозионной стойкостью.



## **МНОГОАНОДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ВАННА КАК ПЕРСПЕКТИВНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ НЕРАВНОМЕРНОСТИ НАНОСИМОГО ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЯ**

Соловьёв Д.С., Литовка Ю.В.

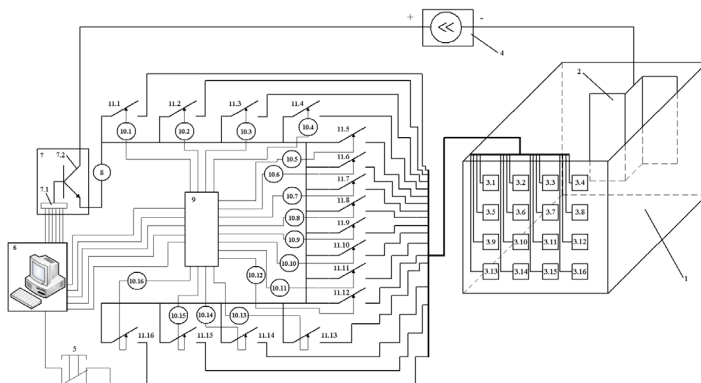
*Кафедра «Системы автоматизированного проектирования»,  
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; 392000, г.Тамбов, ул.Советская, д.106;  
e-mail: polychem@list.ru*

Одним из перспективных направлений снижения неравномерности наносимого гальванопокрытия является использование многоанодных электрохимических ванн. Недостатками известных технических решений в данной области является: сложность реализации, необходимость использования источника питания большой мощности, высокая стоимость. Ещё одним недостатком является допущение о влиянии каждой секции анода только на участок катода, расположенный непосредственно напротив данной секции. В то же время реальное распределение электрического поля показывает влияние каждой секции на всю поверхность катода.

Авторами предлагается новый технологический подход использования многоанодной ванны, схема установки для реализации которого продемонстрирована на рис.1.

Принцип работы такой установки следующий. Каждая секция анода подключается к общему источнику питания через дешифратор адреса, позволяющий последовательно циклически осуществлять переключение анодных секций через систему реле. При этом, на время включения каждой секции, подаваемый на неё ток может быть различным. Последнее достигается путём использования цифро-аналогового преобразователя тока. Управление данным технологическим процессом осуществляется с использованием цифрового интерфейса устройства управления по принципу растровой развёртки.

В качестве источника технологического тока может быть использован выпрямительный агрегат типа «Пульсар Про», «Flex Kraft» и другие с авто-матическим регулятором тока и напряжения ванны. В качестве устройства управления выбран персональный компьютер



**Рис. 1.** Структурно-функциональная схема установки:

- 1 – гальваническая ванна; 2 – деталь-катод; 3.1-3.16 – секции независимых анодов;
- 4 – источник питания; 5 – кнопка дистанционного управления;
- 6 – устройство управления; 7 – цифро-аналоговый преобразователь тока  
(7.1 – матрица резисторов, 7.2 – составной транзистор);
- 8 – амперметр; 9 – дешифратор адреса; 10.1-10.16 – линейка светодиодов; 11.1-11.16 – система электромеханических реле

с LPT-портом, реализующий архитектуру параллельного интерфейса приёма/передачи данных и легко перепрограммируемый. Данный выбор аргументируется тем, что для решения задачи оптимального управления за приемлемый интервал времени необходим персональный компьютер с мощным набором основных характеристик ЭВМ (производительность, тактовая частота, разрядность процессора, время доступа). В таком случае возможно использование до 16 секций анода при 64-х разрядном цифро-аналоговом преобразователе тока на одном LPT-порте. Использование только микроконтроллера в качестве устройства управления (без отыскания оптимальных режимных параметров) приведёт к избыточности технических средств (следовательно, и к повышению стоимости необходимого оборудования). В качестве индикатора текущего активного анода может выступать линейка светодиодов, а показания о текущем значении тока отображаться на амперметре.

Для отыскания оптимальных режимных параметров нанесения гальванопокрытия решается задача следующего вида: найти число циклов включения всех анодных секций и функцию изменения напря-

жения на каждой секции анода для заданной формы детали-катада из поступающей на обработку партии, доставляющие минимум критерию неравномерности толщины покрытия по поверхности детали.

Поставленная задача решается прямым методом Ритца.

Преимуществом предложенного технического решения является простота аппаратной реализации и низкая стоимость комплектующих элементов, а также учёт влияния каждой анодной секции на всю поверхность обрабатываемой детали.

Следует отметить, что если анод состоит из  $N$  секций, то возможно использовать источник питания, мощность которого в  $N$  раз меньше источника питания при монолитном аноде, площадь которого равна сумме площадей всех  $N$  секций.

Рассмотренный новый технологический подход к использованию многоанодных систем может быть использован для улучшения равномерности гальванических покрытий в процессе их нанесения, а также снижения потребляемой мощности от источника питания.

## **ИНГИБИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ПОЛИАНИЛИНА НА КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТИПА ДОПИРУЮЩЕГО АГЕНТА**

Солодов М.С., Солодов А.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г.

*Ярославский государственный технический университет, 150053 г.  
Ярославль, Московский проспект, д. 88, тел./факс 8-4852-44-08-10,  
es.soboleva@mail.ru*

Защита от коррозии имеет огромное экологическое и экономическое значение, поэтому актуальным является разработка новых эффективных средств защиты от коррозии. В области практики и теории защиты металлов от коррозии в последнее время появились новые направления. Одно из них - создание и исследование электропроводящих полимеров, ингибирующих коррозию многих металлов, в том числе и железа. К таким материалам относят полианилин. Этот материал способен заменить широко используемые экологически опасные пигменты пассивирующего типа на основе хроматов и свинца.

Полианилин обеспечивают повышение коррозионной защиты металла подложки и эффективно препятствуют коррозии подложки в результате воздействия окружающей среды. При этом ингибирование коррозии осуществляется применением химически осажденной пленки полианилина на внешней поверхности подложки.

Механизм антикоррозионной защиты полианилина достаточно интересен. Нанесение полианилина на поверхность металла приводит в действие двойной защитный механизм. В результате благородно-металлических свойств полианилина, он сдвигает коррозионный потенциал поверхности металлов в анодную область. Параллельно с этим происходит сложный ряд реакций в пограничном слое между полианилином и металлом, приводящим к формированию гомогенного, тонкого, но плотного, пассивного слоя металлического оксида ( $Fe_2O_3$  на железе или стали). При этом металлический оксидный слой проявляет пассивное поведение относительно коррозионных систем и формирует химический и физический барьер, который является очень стойким к коррозии. При этом в реакции с поверхностью металла полианилин действует как катализатор окисления металла, дру-

гими словами, полианилин гарантирует почти неограниченную доступность к созданию или восстановлению пассивного слоя металла.

Для коррозионных испытаний полианилин был получен электрохимическим методом. В качестве кислот-допантов были использованы серная, фосфорная, щавелевая и *p*-толуолсульфоновая кислоты. Полученный полианилин наносили на поверхность подложки.

Коррозионные исследования проводились в 3% NaCl. В результате потенциодинамических исследований установлено, что сдвиг потенциала коррозии является переменной величиной и зависит как от условий получения полианилина, так и от состава полианилинового покрытия. При исследовании поляризационных кривых стали с нанесенным полианилином было установлено, что антикоррозионная способность полианилина зависит от типа допирующего компонента в полимере. Наибольшее смещение потенциала в положительную область, а, следовательно, и лучший защитный эффект, наблюдался при нанесении полианилина, допированного фосфорной кислотой, и чуть меньше – серной, щавелевой, *p*-толуолсульфоновой кислотой, и недопированного полианилина. При этом после минутной выдержки металла с полианилином в воде наблюдалось смещение потенциала в анодную область на 100-200 мВ. Отсюда следует, что сдвиг потенциала в анодную область является не причиной пассивирования поверхности стали, а ее следствием.

Исследования показали, что при нанесении как недопированного, так и допированного разными кислотами полианилина наблюдается уменьшение скорости коррозии. Наименьший ток коррозии, который на 40% меньше чем у стали, наблюдался при допировании полианилина фосфорной кислотой, а так же близкие к этому значению имеют допированный щавелевой кислотой полианилин и недопированный полианилин.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что тип допирующего компонента в полианилине влияет на антикоррозионные свойства полимера. Показано, что наилучшими антикоррозионными свойствами обладает полианилин, допированный фосфорной кислотой.

## **ИЗМЕРЕНИЕ ТОЛЩИНЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ИЗДЕЛИЯХ ИЗ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ ВИХРЕТОКОВЫМИ МЕТОДАМИ И ИХ МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ**

Сясько В.А., Ивкин А.Е.

*ЗАО «Константа», Россия, 198097, Санкт-Петербург,  
ул. маршала Говорова, д. 29, литеро, тел/факс: (812) 372-29-03,  
e-mail: office@cjnstanta.ru*

Металлические покрытия являются наиболее распространенными в машиностроительных производствах. Для нанесения этих покрытий применяется восемь методов нанесения и большое число металлов и сплавов. Данные покрытия выполняют, прежде всего, функции защиты от коррозии, декоративные покрытия обеспечивают привлекательный вид изделий и удобство обращения с ними, защитно-декоративные покрытия выполняют обе функции. Специальные (технические) покрытия служат для придания поверхностям изделий и деталей определенных свойств – износостойких, антифрикционных, теплозащитных, электропроводящих и др.

В условиях современных производств, особенно приборостроительных, широкое распространение имеют изделия из цветных металлов и сплавов с покрытиями из электропроводящих неферромагнитных металлов и сплавов. Самое широкое применение получили, например, хромовые, оловянные, медные, никелевые, серебряные покрытия изделий из меди и ее сплавов, алюминиевых сплавов и т.д. Диапазон толщин обозначенных покрытий составляет, как правило, от 0,5 до 25 мкм.

Представляет интерес решение указанных выше задач измерения толщины покрытий с использованием вихретокового вида контроля.

Для измерения толщины электропроводящих неферромагнитных покрытий на электропроводящих неферромагнитных основаниях при условии, что относительная электропроводность покрытия и основания  $\sigma_n/\sigma_o \approx 6...30$  (например, медь на нержавеющей стали, серебро на латуни) широко используется вихретоковый фазовый метод измерения толщины покрытий.

Для задач контроля толщины покрытий из оловянных сплавов, для которых  $\sigma_n/\sigma_o \approx (0,11...0,55) < 1$ , что накладывает существенные ограничения на применение вихретокового фазового метода из-за практически полного отсутствия чувствительности в области толщин покрытий до 20 мкм. Для задач такого рода возможно применение вихретокового амплитудно – фазового метода измерения.

В общем случае вихретоковые методы измерения толщины металлических покрытий основаны на анализе взаимодействия собственного электромагнитного поля первичного преобразователя с электромагнитным полем вихревых токов, наводимых в контролируемом объекте, зависящих от толщины покрытия  $T_n$ ,  $\sigma_n$ ,  $\sigma_o$  и геометрических характеристик основания и покрытия (диаметра  $d$ , шероховатости  $R_z$  и др.), а также величины зазора  $h$  между металлическим покрытием и контактной поверхностью преобразователя.

Современные средства измерения, основанные на вихретоковых методах, позволяют проводить измерения толщины электропроводящих неферромагнитных покрытий на электропроводящих неферромагнитных изделиях в диапазоне от 1 до 30-50 мкм с основной абсолютной погрешностью измерения  $\Delta T_n$  не более  $\pm (1 \dots 2)$  мкм.

Калибровка вихретоковых преобразователей (при необходимости) представляет процедуру установки чувствительности с использованием комплекта натуральных мер толщины покрытия (рабочих эталонов) и установку нуля на образце реальной продукции без покрытия.

Покрытия на меры должны наноситься по технологиям соответствующим тем, которые применяются в производстве, для которого подготавливается прибор.

Для обеспечения погрешности измерения  $\Delta T_n \leq \pm 1$  мкм при доверительной вероятности  $p = 0,99$  в области малых толщин, меры толщины покрытий должны быть изготовлены и аттестованы с погрешностью на уровне  $\pm 0,3$  мкм.

Мерами толщины покрытий могут выступать покрытые образцы продукции или образцы-свидетели. Для измерения толщины покрытия в данном случае используется метод шлифа, позволяющий аттестовать образец с погрешностью не более  $\pm 0,3$  мкм.

## ОЧИСТКА СОЛЯНОКИСЛЫХ ТРАВЛИТЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОТ КАТИОНОВ МЕДИ

Тураев Д.Ю.

*Российский химико-технологический университет им.  
Д.И. Менделеева, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9, тел.  
(499)978-56-51 E-mail: membr\_electr@mail.ru, membraelectrolysis@  
yandex.ru, http://membraelectrolysis.narod.ru*

В гальваническом производстве используется солянокислый раствор травления стали. В процессе травления стали в растворе накапливаются катионы меди из-за действия соляной кислоты в присутствии кислорода воздуха или трехвалентного железа на оснастку (крючки, подвеска, проволока), изготовленную из меди (латуни). Увеличение концентрации катионов меди в растворе травления стали приводит к появлению на поверхности стальных изделий темного, плохо сцепленного с основой, осадка губчатой меди или даже тонкого слоя меди, что приводит к ускоренной коррозии железа. Загрязненный катионами меди раствор травления стали приходится заменять новым или использовать дополнительный технологический процесс для снятия слоя меди со стальных изделий. В тоже время, при удалении катионов меди, раствор травления стали может еще длительно использоваться, поскольку часто бывает, что остаточная концентрация соляной кислоты в растворе остается в пределах нормы.

Солянокислая ванна травления используется для снятия окалины и оксидных пленок с изделий из меди. Повышенное содержание катионов двухвалентной меди в таких растворах приводит к нежелательному травлению меди, т.е. к повреждению изделий. Снижение концентрации катионов меди позволит продлить срок службы раствора травления меди.

Реагентный способ удаления катионов меди является быстрым и требует минимального количества стандартного цехового оборудования. Выбираемый реагент должен с катионами меди образовывать осадок с наименьшим значением произведения растворимости, ПР, а используемые анионы реагента должны быть, как правило, анионами сильной кислоты. Избыток реагента и остаточная концентрация катионов меди в растворе после обработки должны быть минимальными.



В качестве объекта исследования были взяты растворы, содержащие: 1) 150 г/л HCl + 1,0 г/л Cu<sup>2+</sup> и 2) 150 г/л HCl + 1,0 г/л Cu<sup>2+</sup> + 5,9 г/л Fe<sup>3+</sup>.

В качестве реагентов были взяты H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и KI. ПР CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> = 2,8×10<sup>-8</sup>, а ПР CuI = 1,1×10<sup>-12</sup>. При введении в первый раствор ограниченного количества H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, близкого к стехиометрическому, за время проведения эксперимента выпадения осадка CuC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> не наблюдалось, а введение ограниченного количества KI, близкого к стехиометрическому, приводит к образованию осадка CuI и к выделению свободного йода, присутствие которого в растворе нежелательно в связи с возможностью образования осадка CuI непосредственно на медных деталях при их последующем травлении в обработанном таким способом растворе. Для удаления свободного йода из раствора можно использовать его сорбцию на активированном угле или введение небольшими порциями при перемешивании стехиометрического количества восстановителя – Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>. В последнем случае расход относительного дорогого KI уменьшается ровно в два раза. После фильтрования осадка CuI солянокислый раствор травления меди можно использовать повторно.

В присутствии FeCl<sub>3</sub> введение в раствор травления стали KI для удаления катионов Cu<sup>2+</sup> в количестве половины от стехиометрического, может и не привести к образованию осадка CuI, поскольку значения стандартных электродных потенциалов реакции восстановления Fe<sup>3+</sup> и окисления CuI весьма близки (для CuI это значение больше всего на 0,089 В). В этом случае необходимо дополнительно ввести восстановитель – Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> для восстановления Fe<sup>3+</sup> и I<sub>2</sub>. Введение Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> должно быть осуществлено в строго лимитируемом избытке для поддержания всего железа в растворе в двухвалентном состоянии на время, требуемое для формирования, осаждения и отделения осадка CuI. Чрезмерный избыток Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> приводит к выделению токсичного газа - SO<sub>2</sub>. После формирования и осаждения осадка CuI раствор травления стали должен быть профильтрован как можно быстрее, в противном случае под действием сильного окислителя - кислорода воздуха произойдет окисление Fe<sup>2+</sup> в Fe<sup>3+</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> в SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, I<sup>-</sup> в I<sub>2</sub> и дальше начнется процесс окисления CuI. После очистки раствора травления стали от меди в нем присутствует в небольшой концентрации Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, который не влияет на процесс травления стальных изделий.

## **НОВЫЙ РЕАГЕНТНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ СТАНДАРТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ХРОМИРОВАНИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА И МЕДИ**

Тураев Д.Ю.

*Российский химико-технологический университет им.  
Д.И. Менделеева, 125047 г. Москва, Миусская пл., д.9, тел.  
(499)978-56-51 E-mail: membr\_electr@mail.ru, membraelectrolysis@  
yandex.ru, http:// membraelectrolysis.narod.ru*

В гальваническом производстве используется стандартный электролит хромирования. Одна из причин преждевременного выхода из строя электролита хромирования – это накопление вредных примесей – катионов железа и меди. Загрязненный электролит необходимо регенерировать для того, чтобы избежать значительного расхода химикатов на его обезвреживание. На сегодняшний день существует много различных методов регенерации загрязненного стандартного электролита хромирования: 1) ионообменный, 2) мембранный электролиз, 3) гидролизный [1], 4) реагентный. Наиболее быстрым методом является реагентный метод. Сущность метода заключается в создании определенных условий, в частности, установлении определенного значения рН, при котором подобранный анион-осадитель образует осадок с катионами железа и/или меди. Гидролизный метод является частным случаем реагентного метода, при котором анионом-осадителем являются хромат-анионы, необходимое значение рН достигается за счет многократного разбавления водой, а сам процесс проводится при нагревании. Если для выбранного аниона-осадителя величина рН электролита слишком низкая, то ее увеличивают, вводя соответствующее количество гидроксида или карбоната такого металла, катион которого можно удалить позже, или добавляют вещества, восстанавливающие соединения Cr(VI) и не образующие при своем окислении ни катионов, ни анионов. Если кислотная форма аниона-осадителя представляет собой сильную кислоту, а производство растворимости образующихся соединений железа и/или меди мало, то данный реагент можно использовать для удаления катионов

тяжелых металлов непосредственно из электролита хромирования. Например, катионы меди из электролита хромирования можно удалить с помощью щавелевой кислоты [2].

Удаление катионов железа непосредственно из электролита хромирования стало возможным благодаря использованию добавки АМ 334. Добавка была апробирована на модельном растворе состава, г/л:  $\text{CrO}_3$  251,6,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2,48,  $\text{Fe}^{3+}$  19,1. Процесс извлечения железа может проводиться при комнатной температуре. Осадок, содержащий катионы трехвалентного железа, отделяется декантацией, см. рис. 1. Добавка АМ 334 может быть выделена в свободном виде из полученного осадка путем его переработки соответствующими способами.

Добавка АМ 334 может быть использована и для удаления катионов меди из стандартного электролита хромирования.



Рис. 1. Удаление катионов трехвалентного железа из стандартного электролита хромирования с помощью добавки АМ 334. Слева – исходный электролит, справа – после введения добавки АМ 334, перемешивания и отстаивания в течение суток

#### Литература:

1. Тураев Д.Ю. Способ очистки электролита хромирования от примесей катионов железа и меди (варианты). Патент RU 2 433 212 С2 Россия. Заявлено 18.12.2009. Опубликовано 10.11.2011 Бюл. № 31.
2. Тураев Д.Ю. Способ извлечения катионов меди из кислых растворов, содержащих сильные окислители. Патент RU 2 436 874 С1 Россия. Заявлено 31.05.2010. Опубликовано 20.12.2011 Бюл. № 35.

## ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ. СХЕМЫ, ТЕХНОЛОГИИ, ОБОРУДОВАНИЕ

Харламова Н.А.

ООО НТК «ПРОЦЕСС» 195112, г. Санкт-Петербург,  
Малоохтинский пр., д.68 +7(812) 4449349 mail@ntkprocess.ru

Очистка сточных вод гальванических производств в наиболее эффективном и экономичном режиме осложняется рядом факторов, устранить которые возможно без серьезных капитальных затрат.

Большинство очистных сооружений гальванических производств осуществляет нейтрализацию сточных вод в одну ступень, что приводит к низкому качеству очистки. Данную проблему возможно устранить путем двухступенчатого осаждения или доочисткой сточных вод на активированных (щелочных) сорбентах.

Большое значение для повышения качества очистки имеют применение современных флокулянтов и тонкослойных отстойников.

Современные технологии очистки сточных вод позволяют извлекать ионы меди, никеля и цинка даже в присутствии сильных комплексообразователей. В частности, глубокую очистку от ионов меди (до 0,005 мг/л) аммиакатных сточных вод возможно осуществлять с применением хелатных ионообменных смол.

Применение средств автоматизации (от насосов-дозаторов до систем управления очистными сооружениями на базе промышленных контроллеров) значительно повышает качество очистки сточных вод и снижает вероятность сбросов недоочищенных сточных вод.

При реконструкции, техническом перевооружении, новом строительстве очистных сооружений гальванических производств для снижения затрат на очистку и захоронение отходов целесообразно рассматривать мероприятия в следующем порядке их эффективности и предпочтительности, определенным принятой Европейским союзом в 1992 году «Стратегией обращения с отходами» применительно к отходам, содержащим тяжелые и цветные металлы:

1 очередь мероприятий - Предотвратить образование загрязнённых отходов или сточных вод гальванических производств. Приме-

ры мероприятий, который должны рассматриваться в первую очередь – погружные электрохимические модули (ПЭМ), фильтрация рабочих ванн, налаживание контроля состава ванн, регулярной проработки и очистки ванн, выбор растворов в пользу снижения концентраций в рабочих ваннах, обеспечение выдержки приспособлений над ваннами.

2 очередь мероприятий - Уловить и вернуть в исходное производство или для иного использования основную часть загрязнений, выносимых с потоками отходов. Примеры мероприятий, которые должны рассматриваться во вторую очередь – ванны улавливания и ванны каскадной промывки с пополнением рабочих ванн, в отдельных экономически оправданных случаях – извлечение ценных (никель, медь) или опасных (кадмий) компонентов из промывных сточных вод.

3 очередь мероприятий – Безопасно депонировать остаточные количества тяжелых металлов в составе отходов производства. Депонирование отходов необходимо производить в виде, доступном для использования следующими поколениями. К сожалению, ни один из российских полигонов этим требованиям не соответствует. Более того, многие российские регионы вообще не имеют полигонов, что на практике приводит к неконтролируемому рассеянию загрязнений.

В нынешних условиях пристального внимания к опасным производственным объектам актуальной для заводов, где требования к сточным водам жестче требований к дистиллированной воде, становится задача отсутствия сточных вод.

Бессточные гальванические цеха сложнее и дороже обычных, но в ряде случаев организация бессточного режима – единственное решение нормативно-экологических проблем.

Выбор оптимальной технологии очистки зависит от состава и объема сточных вод. Некоторые варианты схем приведены ниже:

1. Ионообменная очистка (или очистка методом обратного осмоса) без реагентной предварительной очистки (для сточных вод с небольшими концентрациями загрязнений).

2. Как вариант технологической схемы можно рассматривать доочистку (обессоливание) сточных вод после стандартной реагентной очистки. Обессоленные сточные воды в вариантах 1 и 2 возвращаются в производственный цикл, а концентраты поступают на выпаривание.

3. В случае возможности применения в гальваническом производстве тройных промывных операций и достижении расхода воды порядка 30-50 л/м<sup>2</sup>, технологическая схема очистки включает только обезвреживание, нейтрализацию и испарение всего объема сточных вод.

4. В некоторых случаях испарение может быть применено для каждой отдельной операции, при этом сточные воды направляются на испаритель для их концентрирования с последующим возвращением в рабочие ванны.

## ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ–ХРОМ

Целуйкин В.Н., Василенко Е.А., Целуйкина Г.В.,  
Неверная О.Г., Денисов В.А.

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

Электрохимические сплавы никель–хром могут быть использованы в качестве износостойких и коррозионностойких покрытий. Для улучшения их эксплуатационных свойств в матрицу сплавов могут быть внедрены различные дисперсные частицы. При совместном электроосаждении металлов с дисперсными частицами из электролитов-суспензий получают композиционные электрохимические покрытия (КЭП). Эффективность практического применения КЭП во многом определяется природой дисперсных частиц. В качестве дисперсной фазы КЭП могут быть использованы графит и его производные. При взаимодействии графита с серной кислотой, в присутствии сильных окислителей, образуется бисульфат графита. Цель настоящей работы – получить КЭП на основе сплава никель–хром, модифицированные бисульфатом графита, изучить процесс их электроосаждения и эксплуатационные свойства покрытий.

Потенциодинамические исследования показали, что введение бисульфата графита в электролит облегчает катодный процесс. Сплав никель–хром в присутствии дисперсных частиц выделяется при менее отрицательных потенциалах. Токи при электроосаждении КЭП никель–хром–бисульфат графита увеличиваются по сравнению с покрытиями без дисперсной фазы, что указывает на возрастание скорости катодного процесса.

При осаждении покрытий сплавом никель–хром в гальваностатическом режиме потенциалы также сдвигаются в положительную сторону с введением бисульфата графита в электролит, что подтверждает результаты потенциодинамических исследований.

Включение дисперсных частиц в покрытие приводит к структурным изменениям металлической матрицы, что сказывается на экс-

платационных свойствах электролитического осадка. Существенное практическое значение имеют трибологические свойства металлических поверхностей и, в частности, коэффициент трения скольжения  $f$ . Для КЭП значения  $f$  снижаются по сравнению с «чистыми» осадками сплава никель–хром (табл. 1). Это связано с тем, что дисперсные частицы бисульфата графита, обладающие слоистой структурой, включаясь при электроосаждении в покрытия, выполняют функцию сухой смазки.

**Табл.1.** Коэффициенты трения скольжения  $f$  осадков сплава никель–хром, полученных при различной плотности катодного тока

$i_k, \text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$	10	20	30
Никель–хром	0,45	0,38	0,32
КЭП никель–хром–бисульфат графита	0,31	0,27	0,24

С ростом катодной плотности тока происходит увеличение микро-твердости никель–хромовых покрытий (табл.2), что обусловлено включением в осадки водорода и гидроксидов, ведущим к деформированию и сжатию кристаллов. Снижение значений  $H$  для композиционных покрытий, полученных при 10 и 20  $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$ , связано с тем, что твердость дисперсной фазы ниже твердости металлической матрицы. Однако при 30  $\text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$  имеет место увеличение микротвердости КЭП никель–хром–бисульфат графита по сравнению со сплавом без дисперсной фазы. Очевидно, включение дисперсных частиц в сплав никель–хром при высоких плотностях тока способствует уплотнению осадка и формированию мелкокристаллических покрытий.

**Табл.2.** Микротвердость  $H$ , МПа осадков сплава никель–хром, полученных при различной плотности катодного тока

$i_k, \text{A} \cdot \text{дм}^{-2}$	10	20	30
Никель–хром	1852	3136	3606
КЭП никель–хром–бисульфат графита	1610	2247	3799

Таким образом, получены композиционные покрытия никель–хром–бисульфат графита и исследован процесс их электроосаждения. Показано, что внедрение в электролитические сплавы никель–хром дисперсных частиц бисульфата графита приводит к улучшению их эксплуатационных свойств.



## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ОСАЖДЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ОСАДКОВ ЦИНК-НИКЕЛЬ В СУЛЬФАТНО-ГЛИЦИНАТНОМ РАСТВОРЕ

Ченцова Е.В., Бочаров М.С.

*Энгельсский технологический институт (филиал)  
ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технический  
университет имени Гагарина Ю.А.  
площадь Свободы, д.17, г.Энгельс, Саратовская обл., 413100,  
тел./факс: (8453)953553, e-mail: tep@techn.sstu.ru*

Целью настоящей работы является развитие представлений о кинетике и механизме процесса электроосаждения сплава Zn-Ni из сульфатно-глицинатного электролита, установление влияния режима электролиза на физико-химические свойства сплава.

В работе проведено исследование влияния тока осаждения на закономерности формирования осадка цинк-никель в сульфатно-глицинатном электролите в области токов 20-100 мА/см<sup>2</sup>. Исследования показали, что при наложении поляризации на электрод наблюдаются колебания потенциала выделения компонентов раствора на электроде. При увеличении тока от 20 до 40 мА/см<sup>2</sup> потенциал выделения цинка и никеля смещается в область отрицательных значений. При дальнейшем увеличении тока от 40 до 80 мА/см<sup>2</sup> отмечено смещение потенциала в положительную область значений и при 100 мА/см<sup>2</sup> потенциал смещается в отрицательную область. С течением времени зависимость потенциала от времени выходит на постоянное значение. На поляризационной зависимости, полученной методом хроновольтамперометрии, можно выделить два участка: в диапазоне значений тока 5...40 мА/см<sup>2</sup> и 50...100 мА/см<sup>2</sup>.

Согласно литературным данным, выделение глицинатных комплексов цинка протекает с диффузионными ограничениями, скорость электроосаждения глицинатных комплексов никеля характеризуется диффузионно-электрохимическим контролем. Соответственно, характер зависимости поляризации процесса от плотности тока осаждения компонентов можно объяснить тем, что увеличение тока осаждения от 5 до 40 мА/см<sup>2</sup> способствует повышению скорости разряда комплексных частиц никеля, при 40 мА/см<sup>2</sup>, достигаются предельные условия для разряда частиц никеля.

Исследование влияния тока осаждения на соотношение цинка и никеля в полученных образцах показало, что при увеличении катодного тока

осадок обогащается более электроположительным компонентом – никелем. При повышении тока от 20 до 60 мА/см<sup>2</sup> содержание никеля в осадке увеличивается от 11 до 19%. При дальнейшем повышении тока осаждения содержание никеля в покрытии практически не зависит от тока осаждения. Смещение площадки потенциалов в отрицательную область может быть связано с повышением скорости выделения водорода.

Было отмечено, что при повышении температуры осаждения излом на поляризационной зависимости нивелируется, в связи со снижением роли диффузионных ограничений процесса. При температурах свыше 45<sup>0</sup>С излома на хроновольтамперограммах не наблюдается.

В данной работе было проведено исследование влияние тока осаждения на физико-химические свойства полученных осадков. Исследования показали, что при увеличении тока осаждения от 20 до 60 мА/см<sup>2</sup> возрастает толщина покрытия, при дальнейшем повышении тока осаждения – несколько снижается. Отмеченная зависимость согласуется с вышеприведенными данными: в вышеуказанном диапазоне токов осаждения повышается скорость выделения компонентов в осадок цинк-никель. При дальнейшем повышении тока значительная его часть расходуется на выделение водорода.

Отмечено, влияние режима осаждения на формирование осадка и соотношение цинка и никеля в осадке. Исследования показывают, что в нестационарном режиме уменьшение времени импульса тока способствует обогащению осадка никелем, при этом отмечается повышение поляризации процесса электровыделения компонентов раствора на катоде. Исследование подщелачивания приэлектродного слоя раствора с помощью микросурьмяного электрода не выявило влияния импульсного режима электролиза по сравнению со стационарным режимом.

Влияние импульсного режима на формирование покрытий, их состав и микроструктуру может быть объяснено влиянием режима осаждения на массоперенос разряжающихся частиц в приэлектродную область и формирование пузырьков водорода. Снижение длительности импульса катодного тока способствует уменьшению размеров формирующихся частиц водорода, которые при десорбции с поверхности электрода перемещают приэлектродный слой. Следствием этого может быть обогащение осадка никелем. Таким образом, применение импульсного режима осаждения способствует повышению содержания никеля в осадке и формированию более мелкокристаллических, равномерных осадков.

## **КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ И ЗАЩИТНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ ЛАМЕЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Чумаков В.И., Наумов В.И., Чумаков И.В., Катраев С.Л.

ООО «ХИМСИНТЕЗ» 606000, г. Дзержинск, промзона, ул. Науки.  
Тел.: (8313) 252346; Факс: (8313) 260233; e-mail: vladimir@chimsn.ru

В докладе описываются свойства цинковых и цинк-алюминиевых ламинальных антикоррозийных покрытий на стали. Такие покрытия могут наноситься из суспензии, содержащей смесь цинковых и алюминиевых ламинальных, а также ламинальных из металлургического сплава Zn-Al. Установлено, что с увеличением содержания Al в покрытии ток анодного растворения цинка в 5 % NaCl уменьшается. Испытания в камере соляного тумана (5 % NaCl) показали, что на образцах содержащих только цинк, практически сразу же образуется белый налет продуктов коррозии. С увеличением количества алюминия в покрытии более 3% резко уменьшается количество продуктов коррозии цинка на поверхности. Показано, что покрытия, содержащие только цинковые ламинальные, защищают основу в течение 500 часов. Цинковые покрытия, содержащие 3 - 22 % алюминия, выдержали 4000 часов воздействия соляного тумана и при этом видимых следов коррозии основы не наблюдалось. На цинк-алюминиевых покрытиях скорость сдвига коррозионного потенциала в положительную сторону и скорость коррозии значительно ниже, чем на покрытиях, содержащих только цинк. Показано, что продукты коррозии в этом случае имеют смешанный состав: к оксидам и гидроксидам цинка добавляется оксид алюминия, который не смывается и стоек в нейтральных соляных средах. На анодных потенциодинамических кривых, полученных на ламинальном покрытии из металлургического сплава Zn-Al, практически отсутствует пик активного растворения цинка. Последнее свидетельствует о том, что из-за более равномерного распределения алюминия в цинковой матрице, большая часть поверхности сплава уже в условиях стационарного потенциала покрыта оксидом алюминия. Таким образом, защита стали с помощью ламинальных покрытий, изготовленных на основе Zn и Zn-Al ламинальных, осуществляется за счет барьерного слоя, состоящего из оксидов и гидроксидов цинка и алюминия и протекторной защиты, осуществляемой в основном за счет анодного растворения цинка. Оптимальное содержание алюминия в Zn-Al ламинальных покрытиях соответствует 3 - 7 %.

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ЦИНКА

Шевченко Т.Ю., Мещеряков В.А., Соловьева Н.Д.

*Энгельсский технологический институт (филиал)  
ФГБОУ ВПО Саратовский государственный технический  
университет имени Гагарина Ю.А.  
413100 г. Энгельс, Саратовской области, пл. Свободы, 17  
e-mail: tep@techn.sstu.ru*

В последнее время как в России, так и за рубежом успешно развиваются технологии получения композиционных электрохимических покрытий (КЭП) и материалов (КЭМ). Особенностью получения композиционных покрытий, является то, что вместе с металлом осаждаются дисперсные частицы. Включение дисперсных материалов в металлическую матрицу должно повлиять на свойства осаждаемых покрытий. Электроосаждение КЭП и КЭМ на основе цинка является одним из перспективных направлений гальванотехники, так как обеспечивает повышение коррозионной стойкости, износостойкости изделий, способствует увеличению длительности эксплуатации [1].

Изменение свойств гальванического осадка, в том числе и КЭП и КЭМ, можно добиться использованием нестационарного режима электролиза.

Настоящая работа посвящена изучению исследования закономерностей процесса нанесения цинка и КЭП на основе цинка из щелочного электролита, обеспечивающего получение равномерных осадков с высокой скоростью.

Электроосаждения КЭП на основе цинка проводилось на стальную основу (сталь 08КПТ) из щелочного электролита осаднения цинка состава: ZnO - 10 г/л, NaOH - 100 г/л, ПЭПА - 10 мл/л при  $t$  25°C [2]. В качестве дисперсной фазы использовался коллоидный графит (Сколл), его концентрация в электролите составляла от 0,5 до 2 мл/л. Размер частиц коллоидного графита не превышает 10 мкм. Рабочая поверхность стальных электродов подвергалась механическому шлифованию наждачной бумагой марки ГОСТ 10054-80, травлению в растворе HCl-150 г/л, в течение 50 сек. и активации в растворе NaOH-100

г/л при  $i_k = 5 \text{ А/дм}^2$  в течение 60 сек. После каждой операции проводилась промывка в холодной проточной и дистиллированной воде. Использовался электрохимический метод исследования: поляризация рабочего электрода импульсным током. Катодные плотности тока изменялись от 2,5 до 9 А/дм<sup>2</sup>. Соотношение времени катодной поляризации ( $t_{\text{к}}$ ) ко времени паузы ( $t_{\text{п}}$ ) составляло 12 секунд/1 секунда. Поляризация осуществлялась с помощью потенциоста Р-8S. Толщина наносимого покрытия - 15 мкм.

Анализ коррозионной стойкости электроосаждаемых покрытий путем снятия на них потенциодинамических кривых в 3% растворе NaCl при скорости развертки потенциала 4 мВ/сек показал, что КЭП на основе цинка, полученные путем нестационарного электролиза, имеют в 1,5 раза большую защитную способность, чем цинковое покрытие, осажденное из электролита указанного состава. Согласно таблице 1 наибольший практический интерес представляют образцы, полученные при плотностях поляризующего тока  $i_k$  65 и 75 мА/см<sup>2</sup>.

Морфологический анализ поверхности КЭП Zn-Сколл, полученных в импульсном режиме при увеличении в 200 показал, что поверхность образцов равномерно распределенная, шероховатая, светло-серая.

Ширина области потенциалов пассивного состояния КЭП Zn-Сколл, осажденного на сталь 08КПТ

Режим электролиза	$i_k$ мА/см <sup>2</sup>	Область пассивного состояния, В
Импульсный	55	0,60
	60	0,56
	65	0,93
	70	0,86
	75	0,91
	80	0,78

Таким образом, установлена возможность получения композиционных покрытий на основе цинка с коллоидным графитом в импульсном режиме электролиза.

**Литература:**

- 1) Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы / Р.С. Сайфуллин – М.: Химия, 1977. – 270 с.
- 2) Гальванические покрытия в машинострою справочник. В 2-х томах / под ред М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985 –Т.1. 1985. – 240 с.

## **СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОСТЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ КОБАЛЬТ-НИКЕЛЬ**

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.

*Ивановский государственный  
химико-технологический университет  
153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7, e-mail: ruslanfelix@yandex.ru*

В настоящей работе исследованы процессы электроосаждения кобальта, никеля и их сплавов из сульфатных, сульфаматных, цитратных и оксалатных электролитов в области рН 2.5–6.0. Разработаны составы электролитов для получения кобальт-никелевых покрытий. Ряд исследованных электролитов можно рекомендовать для практического использования.

Исследование процесса выделения сплава кобальт-никель на медных электродах показало, что при условиях, отвечающих стабильности растворов, получение доброкачественных покрытий возможно в интервале плотностей тока от 0.5 до 3 А/дм<sup>2</sup>. Покрытия, осаждаемые из рекомендуемых электролитов, получают равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Отсутствуют какие-либо признаки питтинга. Получаемые осадки характеризуются микротвёрдостью 6.6–8.9 ГПа и степенью шероховатости 0.29–0.83мкм.

Электроосаждение протекает с большой катодной поляризацией, способствующей получению качественных мелкокристаллических покрытий кобальт-никелевого сплава, причём значение поляризации для комплексных электролитов в 1.4–1.7 раза больше, чем для простых. Среди исследованных электролитов наибольшей рассеивающей способностью обладают оксалатные электролиты. Покрытия, осаждаемые из этих электролитов, имеют сравнительно небольшую степень шероховатости и характеризуются высокими значениями микротвёрдости. Для всех исследованных электролитов повышение плотности тока сопровождается снижением содержания в сплаве кобальта и увеличением содержания никеля. Введение в состав электролита комплексообразующих соединений, в частности оксалата аммония и цитрата натрия, значительно повышает равномерность осаждаемого сплава кобальт-никель и позволяет получить покрытия с лучшими декоративными и механическими свойствами, чем при использовании простых сульфатных электролитов.

## РЕГЕНЕРАЦИЯ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Шишкина С.В., Мамаев В.И., Харламова Н.А., Сокунова Н.В.

*Вятский государственный университет, НТК «Процесс»,  
610000 г.Киров, Московская, 36, 8(8332)32-14-86, ф. 64-02-47,  
vdu\_ter@mail.ru,  
г.Санкт-Петербург, 8(812)528-86-01, mail@ntkprocess.ru*

Растворы травления относятся к часто сменяемым, поэтому расход кислоты на их приготовление достаточно велик. Сброс отработанных растворов на очистные сооружения может создавать проблемы из-за высокого солесодержания.

Поэтому проблема регенерации травильных растворов очень актуальна для производств, связанных с обработкой поверхности металлов. Однако в настоящее время практически отсутствуют надежные технологии регенерации травильных растворов. Перспективным способом является осаждение железа в виде нерастворимых соединений при взаимодействии с комплексонами – многоосновными органическими кислотами. Основным достоинством этого метода является простота реализации. Наиболее известные комплексоны давно существуют на рынке под названием "трилон" (трилон А, трилон Б).

В настоящее время синтезированы и изучены комплексоны, содержащие фосфоновые группы. Их включение в молекулу комплексона приводит к значительному повышению координационной емкости (денатности) и к увеличению прочности комплексов с металлами.

Нами изучено взаимодействие фосфонового комплексона (ФК) с ионами двухвалентного железа в сернокислых и солянокислых растворах травления. Изучалась полнота удаления ионов железа и скорость седиментации осадков. Показано, что в сернокислых растворах снижение содержания железа требует меньшего расхода ФК, чем в солянокислых, но скорость седиментации осадков низкая. Получаются системы, крайне неудобные для фильтрации.

В солянокислых растворах удается снизить концентрацию ионов  $Fe^{2+}$  до допустимого уровня при мольном соотношении  $Fe^{2+} : ФК = 1 : 1$ . Наибольшая скорость осаждения наблюдалась при взаимодействии ФК с ионами  $Fe^{3+}$ . Осадок мог отделяться путем отстаивания. Наблюдалось

снижение концентрации железа в осветленном растворе минимум в 9 раз. При этом происходило увеличение содержания кислоты в очищенном растворе (рН снижался с 1,23 до 0,68), т.е. в процессе обработки травильного раствора комплексоном происходит частичная регенерация кислоты.

1. образующиеся фильтраты прозрачны. Появляющиеся помутнения можно устранить добавлением соляной кислоты.

2. Установлена высокая скорость осаждения комплексоната трехвалентного железа с НТФ в солянокислых растворах и возможность полного удаления железа при образовании осадка с раствором НТФ, но реализация такого процесса требует предварительного окисления двухвалентного железа.

3. В медно-аммиачных растворах получилось осаждение с хорошей скоростью седиментации, но степень извлечения меди низкая.

4. Перспектива практического применения НТФ для удаления железа прослеживается только в солянокислых растворах, тем более что в них происходит частичная регенерация кислоты.

В данной дипломной работе проводились опыты по определению скорости седиментации осадка в трех разных системах. Также определялась полнота удаления железа (меди) и способность НТФ регенерировать растворы травления по кислоте.

В системе сернокислый раствор травления стали – НТФ получены отрицательные результаты. Скорость осаждения низкая, при этом раствор остается мутным. И в сернокислом растворе НТФ не способна регенерировать кислоту.

В системе медно-аммиачный раствор травления меди – НТФ также получены отрицательные результаты: хотя скорость седиментации высокая и мути не образуется, степень извлечения меди очень низкая.

И только в системе солянокислый раствор травления стали – НТФ данный метод очистки имеет перспективу практического использования. Раствор травления после корректировки становится прозрачным, происходит частичная регенерация кислоты, содержание железа в растворе уменьшается в 4 раза.

В экономической части дипломной работы произведен расчет затрат на проведение научно – исследовательской работы.

В разделе безопасность жизнедеятельности перечислены мероприятия по безопасному ведению работы в лабораторных условиях.



## **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА НА СВОЙСТВА ПОЛУЧАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ В МДО-ПРОЦЕССЕ**

Ясюкевич М.М., Односторонцева Т.И., Бутягин П.И.

*ЗАО МАНЭЛ, 634015, г. Томск, ул. Циолковского, д.19, стр. 2, тел.  
(3822) 735-745, факс (3822) 735-965. maria.jasjukevich@manel.ru, tatyana.  
odnostoronceva@manel.ru, pavel.butyagin@manel.ru*

Метод микродугового оксидирования (МДО) – новый вид электрохимической обработки поверхности металлов. МДО-покрытия находят свое применение во многих областях промышленности, а именно машиностроение, приборостроение, пищевая промышленность и т.д. Такие широкие возможности его применения обусловлены комплексом свойств покрытия, получаемых в процессе микродугового оксидирования. Одним из наиболее востребованных свойств покрытия – это коррозионная стойкость, устойчивость к перепадам температуры. Так же, особый интерес для применения в производстве представляет получение покрытий с определенным значением пористости и шероховатости.

МДО-покрытие состоит из окисленных форм элементов металла основы и составляющих электролита. Таким образом, состав электролита влияет на свойства получаемых покрытий.

В данной работе были проведены исследования зависимости коррозионной стойкости, пористости, шероховатости и термоцикличности МДО-покрытия от состава электролитов MANEL W, MANEL B, MANEL Br, MANEL Bl и толщины наносимого покрытия.

В результате проведенных исследований было выявлено, что наиболее толстое покрытие наносится в электролите MANEL Br. Наиболее шероховатое покрытие наносится в электролите MANEL B, а наиболее низкая шероховатость в MANEL Br и MANEL Bl до 25мкм, а свыше 25мкм в MANEL W. Наиболее пористым является покрытие, полученное в MANEL B толщиной до 15-20мкм. Наименее пористое покрытие получается в MANEL W и MANEL Bl. Коррозионные разрушения проявляются после 720 часов в нейтральном соляном тумане для покрытий, полученных во всех электролитах. Испытания

проводились НИИ КМ «Прометей» в лаборатории "СУДОАТОМЭ-НЕРГОТЕСТ". По оценке коррозионных разрушений после 1000 часов наиболее коррозионностойкое покрытие получается в MANEL W. Коррозионные разрушения занимают менее 1% площади при толщине покрытия от 15 мкм. Исследования по термоцикличности показали, что МДО-покрытия (кроме полученных в MANEL B) выдерживают 90-100 циклов при любых толщинах.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что состав электролита влияет на толщину покрытия, его шероховатость и пористость. И в меньшей степени на коррозионную стойкость и термоцикличность. Таким образом, при выборе состава электролита необходимо учитывать назначение получаемого покрытия, а так же толщину наносимого МДО-покрытия.

Для заметок

# ПОКРЫТИЯ и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Тезисы докладов  
9-я Международной  
конференции  
*(материалы даны в авторской редакции)*

Составитель: В.Н. Кудрявцев  
Компьютерная вёрстка: О.А. Василенко

Подписано в печать 10.02.2012 г. Формат 60x84 1/16  
Усл.печ. л . 32,5 Тираж 180 экз. Заказ № 13

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