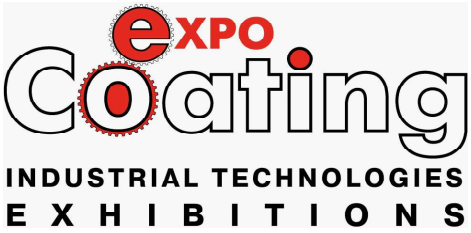
Российское и Московское химические общества
им. Д. И. Менделеева
Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева
Секция "Электрохимия" научного совета по по физической химии
Журнал "Гальванотехника и обработка поверхности"
ООО "Примэкспо" (ITE Group Plc)



10-я Международная конференция

ПОКРЫТИЯ и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

26-28 марта 2013 г.

Москва
СК "Олимпийский"

УДК 621.35(06)
ББК 34.663
П48

10-я международная конференция "Покрытия и обработка поверхности": сб. науч. трудов. - М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. - 128 с.

П48

ISBN 978-5-7237-1077-1

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

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

УДК 621.35(06)
ББК 34.663

Сборник научных трудов

ПОКРЫТИЯ и ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Тезисы докладов
10-й Международно конференции
(Текст репродуцирован с оригинала авторов)

Составитель: Кудрявцев В. Н.
Компьютерная верстка: Царева Е. В.

Формат 60x84 1/16
Усл. печ. л. 7,44 Уч.-изд. л. 7,37 Тираж 180

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

ISBN 978-5-7237-1077-1

© Российский химики-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 2013

СОДЕРЖАНИЕ

реклама	**Предприятие "ООО РАДАН"**	8
	ООО "АРБАТ"	9
	Научно-производственное предприятие "СЭМ.М"	10
	КОРИАН-3	11
	ООО "СОНИС"	12
1	**Абрашов А.А., Папиров Р.В., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.** Снижение экологической опасности цинкфосфатирующих растворов, а также уменьшение энергозатрат процесса	16
2	**Балмасов А. В., Костяев А. А.** Защита от коррозии углеродистой стали в растворе пенообразователя	18
3	**Богомазова Н.В., Филь Е.И.** Особенности низкотемпературного никелирования из разбавленных электролитов в присутствии дикарбоновых кислот	20
4	**Букатый А.С., Костичев В.Э.** Исследование напряженно-деформированного состояния вала после упрочнения методами поверхностного пластического деформирования	22
5	**Горелов С.М., Князева А.А., Кудрявцев В.Н.** Электроосаждение композиционного покрытия никель-диоксид циркония из метансульфонового электролита	24
6	**Горовая Е.Ю., Львовский В.М., Бобрикова И.Г.** Электроосаждение цинка из фосфатного электролита	26
7	**Гравин А.А., Литовка Ю.В., Дьяков И.А.** Процесс нанесения наномодифицированных гальванических оксидированных покрытий на поверхности алюминия для интенсификации теплоотдачи	28
8	**Давлатьян Т.А., Конарев А.А., Круглов В.С., Новикова Д.О., Ревазов В.В., Шавкин С.В.** Электроосаждение меди на композитные ленты «серебро-нержавеющая сталь»	30
9	**Данилов Ф.И., Скнар Ю.Е., Васильева Е.А.** Технология получения антифрикционных гальванопокрытий на основе свинца из метансульфонатных электролитов	32
10	**Ермолаева Г.Б. Орлова А.Ю.** Новейшие достижения в области хромитирования цинковых покрытий	34
11	**Ильин В.И.** Использование магнитной обработки для интенсификации процессов электрофлотационного извлечения из водных растворов малорастворимых соединений цветных металлов	36

12	**Ильин В.И., Колесников В.А., Губин А.Ф.** Организация водооборота в гальваническом производстве	38
13	**Карбасов Б.Г, Захарова М.Г, Устиненкова Л.Е.** Иммерсионные покрытия серебром	40
14	**Ким В.Е., Васильевский В.В., Никиташкин В.Ф., Губарь В.Я., Гуляев П.И., Салимгареев Р.Т.** Опыт размерной электрохимической обработки внутренней поверхности труб	42
15	**Ким В.Е., Васильевский В.В., Акодус А.Л., Тихомиров А.Н.** Сравнение трех принципиальных технологических решений хромирования длинномерных и крупногабаритных тел вращения	44
16	**Киреев С.Ю., Панюшкина Л.И.** Потенциостатический режим импульсного электролиза как возможность интенсификации процесса электроосаждения олова	46
17	**Коновалова В.С., Румянцева К.Е., Румянцева В.Е.** Коррозионное поведение в различных средах стальной арматуры, защищенной модифицированными фосфатными пленками	48
18	**Крутских В.М., Ляхов Б.Ф., Алиев А.Д., Гамбург Ю.Д., Дровосеков А.Б.** Химико-каталитическое осаждение и исследование наводораживания покрытий сплавом Co-Re-B	50
19	**Кулаков В.Ю., Литовка Ю.В., Столяров Р.А.** Технология получения наномодифицированных палладиевых покрытий с повышенной износостойкостью	51
20	**Курило И.И., Черник А.А., Жарский И.М., Михедова Е.В.** Электрохимическое латунирование стали в ультразвуковом поле	53
21	**Лазаренко А.С., Савельева Е.А., Должников В.А.** Анодное поведение материалов заземлителей при импульсной поляризации	55
22	**Мазур В.А.** Практические решения организации современных цехов гальва-нохимических покрытий и очистных сооружений	57
23	**Мамаев В.И., Шишкина С.В.** О целесообразности применения многоступенчатых каскадных промывок	60
24	**Орлова А.А., Цупак Т.Е.** Разработка электролита для электроосаждения сплава никель-фосфор из сульфатно-малонатно-хлоридного электролита	62

25	**Останин Н.И., Рудой В.М., Плотников А.С.** О причинах снижения концентрации ионов цинка в цинкатном электролите при использовании стальных анодов	64
26	**Павлов Л.Н, Ветлугин Н.А., Кудрявцев В.Н.** Электроосаждение сплава Cr-W	66
27	**Патрушев А.В., Останина Т.Н., Рудой В.М., Никитин В.С., Ходосовская Я.В.** Влияние параметров процесса на Эффективность использования тока при элетрокристаллизации дендритных осадков металлов	68
28	**Перелыгин Ю.П.** Реагентные методы утилизации отработанных растворов	70
29	**Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е.** Электроосаждение сплава никель-фосфор в присутствии аминоуксусной кислоты	72
30	**Подрядов Д.А.** Современные полимерные материалы для гальванического производства: сравнение характеристик и выбор оптимального конструкционного материала	74
31	**Полякова Л.В.** Оценка безопасности химической продукции	76
32	**Попов А.Н., Асеева А.В.** Новый метод исследования химической устойчивости конструкционных полимеров в гальванических растворах	78
33	**Пятачкова Т.В; Рыжова О.Б.** Формирование металлсодержащих защитных пленок на поверхности стали	80
34	**Резникова Е.Ф., Кондратьев В.И., Гольденберг Б.Г., Наумов Н.Г., Гайфулин Я.М.** Гальванопластика для лига-технологии	81
35	**Рыбин А.А., Медведев Г.И., Макрушин Н.А.** Выравнивающая способность сульфатных электролитов с органическими добавками для электроосаждения сплава олово-индий	82
36	**Салахова Р.К., Ильин В.А.** Металлографический и фазовый анализ композиционных покрытий на основе никеля и хрома (III)	84
37	**Семенычев В.В.** Коррозионная стойкость листов сплава Д16ЧТ в морских условиях с различными видами защиты	86
38	**Симагин Д.Н., Литовка Ю.В., Дьяков И.А.** Метод нанесения наномодифицированных цинковых гальванических покрытий для защиты металлов от коррозии	88

39	**Синько В.Ф., Торшин В.Б., Шукаловская Н.А., Копытин В.Е., Комаров М.К., Китаев В.М., Большаков С.С., Нефедов А.Н., Долгих Р.В., Семенов А.Г., Квартник С.В., Гранкин А.Е.** Электрохимическое формирование защитных покрытий на внутренних поверхностях действующих трубопроводов в различных водах	90
40	**Сироткин С.Н., Воронина Т.А., Прочухан И.А., Кузнецов Н.М., Саламатов Г.А., Савельев С.А.** Разработка, создание и внедрение конструкций электродов для обработки внутренней поверхности труб	92
41	**Сироткин С.Н., Воронина Т.А., Скомороха Е.В., Егоров М.В., Прочухан И.А., Саламатов Г.А.** Разработка, создание и внедрение автоматизированной установки электрохимической очистки наружной и внутренней поверхности нержавеющих труб	94
42	**Сироткин С.Н., Цветов А.Л., Воронина Т.А., Прочухан И.А., Скомороха Е.В., Егоров М.В.** Создание и применение струйного кавитационно-вихревого метода для удаления технологической смазки с поверхности длинномерных изделий из различных металлов и сплавов	96
43	**Солодов А.С., Солодов М.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г.** Трёхвалентное хромирование из ионной жидкости	98
44	**Степанов А.Е., Миков А.В., Резникова О.Г., Мурашова И.Б., Даринцева А.Б.** Управление структурой дендритных осадков металлов изменением токовой нагрузки при электролизе	100
45	**Теплов А.А., Цетлин М.Б., Круглов В.С., Михеева М.Н., Конарев А.А., Платонов Г.Л., Головкова Е.А., Абузин Ю.А., Шайтура Д.С.** Электрохимическое получение композиционных квазикристаллических покрытий	102
46	**Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Бундина В.А., Валеев А.С., Кругликов С.С.** Разработка электролита меднения для электроосаждения тонких слоев меди на компоненты микроэлектронных структур	104
47	**Тураев Д.Ю.** Анализ и систематизация способов проведения электрохимических мембранных процессов для обработки растворов и электролитов, применяемых в гальваническом производстве	106
48	**Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Ибрагимов Д.Р., Цуканова О.Ю., Валеев А.С., Кругликов С.С.** Разработка электролита для электроосаждения тонкого слоя сплава кобальт-фосфор и кобальт-вольфрам-фосфор на компоненты микроэлектронных структур	108

49	**Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Валеев А.С., Кругликов С.С.** Электроосаждение сверхтонких пленок меди на компоненты микроэлектронных структур	110
50	**Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., Бундина В.А., Валеев А.С., Кругликов С.С.** Возможности двухлигандного электролита меднения при электроосаждении медных покрытий на медную основу	112
51	**Тураев Д.Ю.** Современный реагентный способ очистки стандартного электролита хромирования от примесей катионов трехвалентного железа	114
52	**Федорова О.Е., Соколов К.О., Орлова Е.А., Евдокимов С.В.** Сравнительный анализ материалов и технологий исправления дефектов (микропористости) литьевых деталей и изделий порошковой металлургии в судостроении и судоремонте	116
53	**Фролова И.И., Соловьева Н.Д.** Использование импульсного режима при электроосаждении никеля из малоконцентрированного раствора	118
54	**Хмыль А.А., Кузьмар И.И., Кушнер Л.К., Бранцевич В.К.** Влияние условий электроосаждения на свойства покрытий сплавом олово-висмут	120
55	**Целуйкин В.Н., Корешкова А.А., Неверная О.Г., Целуйкина Г.В., Соловьева Н.Д.** Электроосаждение композиционных покрытий на основе цинка	122
56	**Ченцова Е.В., Бочаров М.С., Почкина С.Ю.** Формирование покрытий цинк-никель в нестационарном режиме электролиза	124
57	**Чумаков В.И, Катраев С.Л, Наумов В. И.** Технология ламельного цинкования ООО “Химсинтез”	126
58	**Щербаков И.Н., Трофимов Г.Е., Логинов В.Т., Дерлугян П.Д.** Исследование поверхности и трибологических свойств композиционного твердого смазочного покрытия	127

«Предприятие «РАДАН» (ООО)
190103, г. Санкт-Петербург, ул. 8-я Красноармейская, 20 (а/я 179)
т. +7 (812) 251-4917. т/ф +7 (812) 251-1348
E-mail: radan2000@mail.ru & radan@fromru.com

Предприятие «РАДАН» является инжиниринговой компанией и 17 лет специализируется на проектировании и монтаже с поставкой оборудования, проведению пусконаладочных работ и запуском в эксплуатацию:

- гальвано-химических производств и производств печатных плат на отечественном или импортном оборудовании
- очистных сооружений промышленных сточных вод от гальвано-химических производств, печатных плат, в том числе с полным или частичным возвратом воды в производство на повторное использование
- линий подготовки изделий под порошковые покрытия
- систем получения деминерализованной воды для любых производств

Работы выполняются при капитальном ремонте, реконструкции, техническом перевооружении, новом строительстве объектов промышленности.

Возможны взаимодействия с отраслевыми (головными) проектными институтами и различными структурами по данной специализации.

Также выполняется экспертиза действующих технологических решений (существующих проектов, технических предложений и др.) по гальвано-химическим производствам и очистным сооружениям. Разрабатываются Технологические регламенты (эксплуатационная документация) по гальвано-химическим линиям и очистным сооружениям.

При выборе технологических решений, учитываются экологические и экономические аспекты реконструируемого предприятия, и все проблемы решаются на условиях организации **гальвано - химического производства и очистных сооружений, как единого комплекса.** При реализации проектов используется как отечественное, так и зарубежное оборудование (Швеция, Италия, Польша, Чехия, Германия, Финляндия и т.д.), которое отвечает требованиям экологической безопасности на территории России.

Практика работы показывает, что значительное улучшение качества очистки стоков можно добиться за счет оптимизации работы существующих очистных сооружений и организации, отдельных дополнительных узлов доочистки стоков.

Выбор технологической схемы очистных сооружений определяется жесткими нормативными требованиями региона к качеству сбрасываемой воды. В этих случаях необходимо предусматривать схемы с частичным возвратом воды в производство. Применение бессточных схем, требующих значительных капитальных затрат, целесообразна только после предварительного сокращения расхода воды, что в свою очередь определяется использованием гальванических линий, отвечающим требованиям экологической безопасности.

Комплексный подход по организации (реконструкции) гальвано - химического производства и очистных сооружений позволяет максимально снизить капитальные и эксплуатационные затраты и решить экологические проблемы для предприятий различных отраслей в любом регионе.

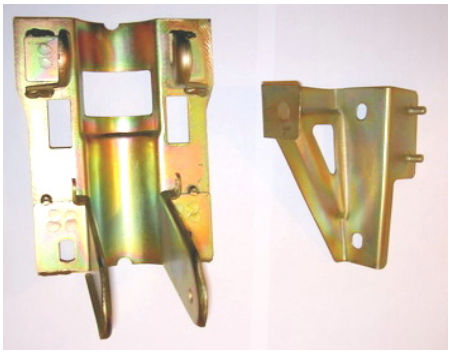
Руководитель предприятия — Пальцев Владимир Алексеевич
Главный технолог — Мазур Валентина Алексеевна

ООО «АРБАТ»

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

ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, БЛЕСКООБРАЗУЮЩИЕ ДОБАВКИ, ХИМИЧЕСКАЯ ПРОДУКЦИЯ ДЛЯ ГАЛЬВАНОТЕХНИКИ

Примеры гальванических покрытий для автомобилестроения:



Цинкование в щелочном и слабокислом электролитах

Хромитирование без Cr(VI)

Механическое цинкование

Наша химическая продукция:
НТЦ-Р - блескообразующая добавка для щелочного цинкования,
Дипо-цинк А и Б - добавки для слабокислого цинкования;
Добавки **ЦМ-1А и ЦМ-2А** для механического цинкования;
Хромит-1А и **Хромит-2А** - композиции для бесцветного и радужного пассивирования (хромитирования) цинковых покрытий **без Cr(VI)**;
Смесь БФЦ-А для хроматирования алюминия;
Фосфатирующие концентраты
Стеарат СФ-А для пропитки «мылом» фосфатированных заготовок перед холодным выдавливанием.
Другие химические продукты для машиностроения - более 30 видов
Свыше 40 предприятий применяют продукцию фирмы «АРБАТ»

Подробнее на: www.galvanicrus.ru

Научно-производственное предприятие
«СЭМ.М»

Основным видом деятельности НПП «СЭМ.М» является обеспечение надежной и высококачественной работы гальванических производств

в рамках решения этой задачи

НПП "СЭМ.М" осуществляет:

- Разработку и внедрение в промышленности электрохимических технологий, отвечающих современным техническим и экологическим требованиям
- Производство блескообразующих добавок и композиций **ЦКН** для гальванических процессов:
  - **обезжиривание химическое и электрохимическое**
  - **травление**
  - **цинкование**
  - **хроматирование радужное, бесцветное, с голубым оттенком**
  - **хроматирование на основе соединений хрома (III)**
  - **никелирование**
  - **хромирование**
  - **оловянирование и сплавы олова**
  - **меднение**
  - **холодное чернение сталей**
- Сервисное сопровождение внедряемых процессов

ЦКН® - зарегистрированный товарный знак НПП "СЭМ.М"

(Рег.свид. № 178933)

Надежность и качество нашей продукции обеспечили ей широкую известность — потребителями нашей продукции являются многие предприятия различных регионов России и Белоруссии

НПП «СЭМ.М» — это стабильное качество,

разумная ценовая политика,

квалифицированные консультации.

Мы поможем сделать Вашу гальванику лучше!

Контактная тинформация: **Т/факс (499)978-6195, 978-5651**
http:/bestgalvanik.ru
E-mail: semm@online.ru

КОРИАН – 3

АНАЛИЗАТОР ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

АНАЛИЗАТОР «КОРИАН-3» ПРЕДНАЗНАЧЕН ДЛЯ:

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

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

В КОМПЛЕКТ АНАЛИЗАТОРА ВХОДЯТ:

- электронный блок, работающий с компьютером;
- вращающийся электрод;
- измерительная ячейка;
- 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 сернокислого 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

ХИМНИКЕЛЬ

от ООО «СОНИС»

Предлагаются два техпроцесса

«БРИЛЛИАНТ»	«АЛМАЗ»
★ Зеркальноблестящие покрытия с содержанием фосфора 6–9%	★ Полублестящие покрытия с содержанием фосфора 10,5-12% (аморфный сплав Ni-P)
★ Скорость осаждения – 20 мкм/час	★ Повышенная коррозионная стойкость покрытий
★ Блеск и высокие значения скорости осаждения сохраняются в течение всего срока службы раствора	★ Покрытия выдерживают тест в азотной кислоте
★ Твердость покрытий сразу после нанесения – 500-700 HV; после термообработки (400 °С, 1 час) – до 1050 HV	★ Скорость осаждения – 12,5 мкм/час
	★ Твердость покрытий сразу после нанесения – 500-700 HV; после термообработки (400 °С, 1 час) – до 1000 HV

Процессы стабильные
Корректировка простая – по результатам анализа на содержание Ni вводятся две добавки в соотношении 1 : 1
Рабочие растворы служат долго
Плотность материала покрытия 7,9 г/см^3
Концентрация никеля в растворе 5,25–6,00 г/л
Температура электролита 90 ± 2 °С
Плотность загрузки 0,5–2,5 дм^2/л

ООО «СОНИС»

Москва, 115054, ул. Б. Пионерская, 15–1
Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51, (499) 272-24-08
E-mail: office@sonis-co.ru · http://www.sonis-co.ru

ООО «СОНИС»

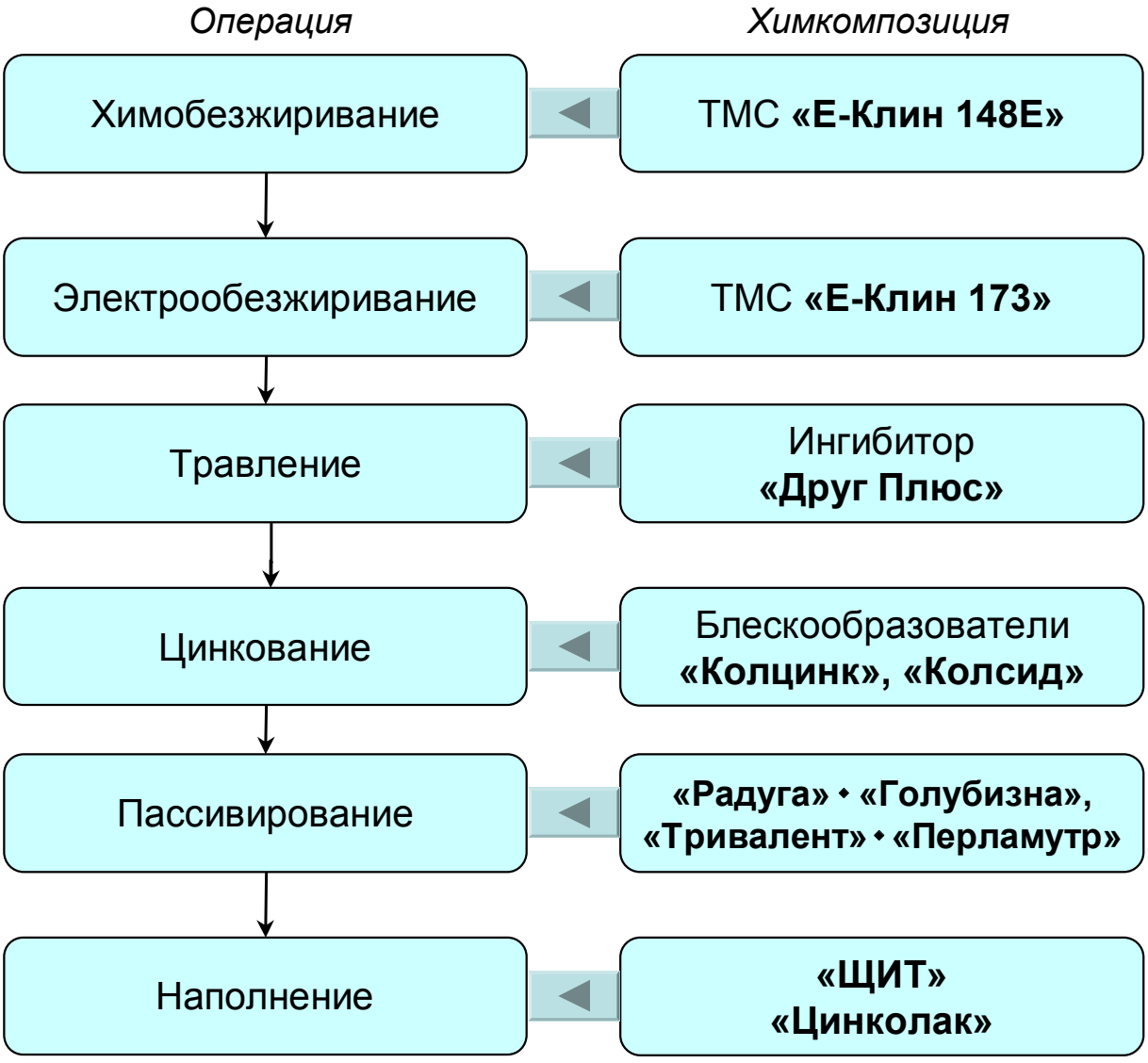
Современные химико-гальванические технологии

Москва · Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51, (499) 272-24-08 (ф)

E-mail: office@sonis-co.ru · www.sonis-co.ru

ЦИНКОВАНИЕ БЕЗ ПРОБЛЕМ

Для каждой операции своя композиция



Обращайтесь в ООО «СОНИС»

Мы помогаем цеховым технологам находить оптимальные решения!

Современные блескообразующие и другие добавки для

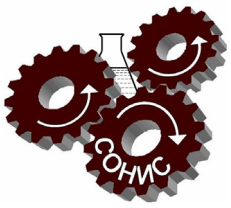
ЦИНКОВАНИЯ

от ООО «СОНИС»

Качество выше, а затраты ниже!

Процесс «Колцинк АЦФ-2» Бесцианистый щелочной эл-т	Процесс «Колсид АР-НТ» Аммонийно-хлоридный эл-т
1. Благодаря высокой рассеивающей способности процесс идеален для цинкования сложнопрофилированных изделий 2. Высокоблестящие нетемнеющие покрытия без "пузырей" осаждаются в широком диапазоне параметров 3. Толщину покрытий можно увеличивать до 35 мкм и выше 4. Покрытия пластичные – выдерживают ударные нагрузки, развальцовки, изгибы и т.д.	1. При разогреве электролита до 55 °С и выше качество покрытий сохраняется 2. Электролит мало пенится 3. Цинковать можно в барабанах и на подвесках 4. Покрытия получаются без пригаров на выступающих частях и отлично поддаются хроматированию 5. Шелушение покрытий отсутствует до значительных толщин (~25 мкм)

Начиная с 1995 года, более 500 предприятий России, Украины и Беларуси перешли на цинкование с добавками от ООО «СОНИС»



Ждем Ваших обращений!
Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51
Факс: (499) 272-24-08
E-mail: office@sonis-co.ru
http://www.sonis-co.ru

Мы помогаем цеховым технологам находить оптимальные решения!

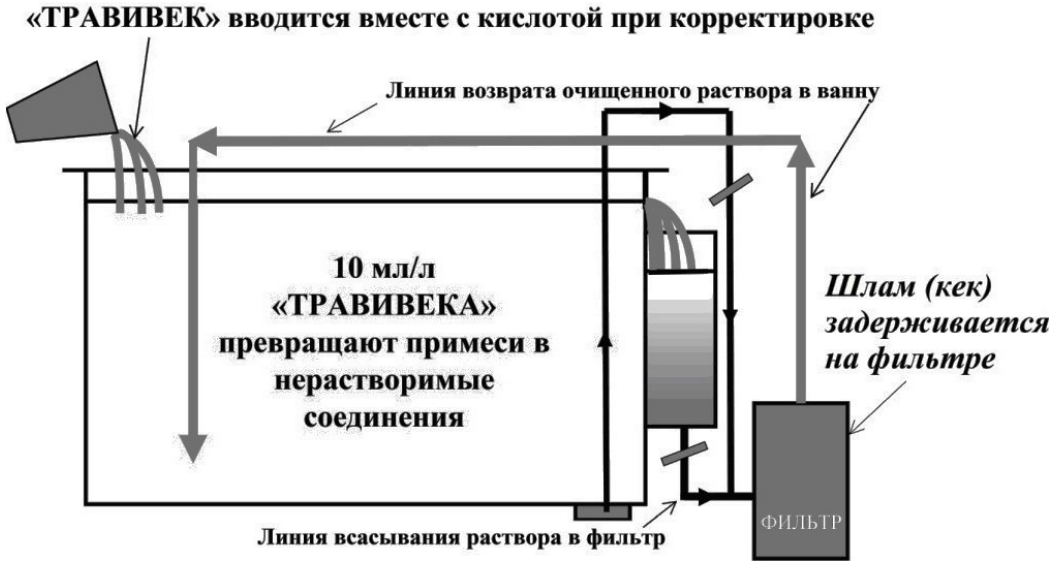
Мечта заводского эколога!

Новая технология травления без образования отработанных растворов

«ТРАВИВЕК»

Раствор травления (или электрополирования) будет оставаться в работоспособном состоянии неограниченно долго, если в него ввести **1% Очистителя «ТРАВИВЕК»** (10 мл/л) и в процессе травления непрерывно прокачивать раствор через фильтровальное устройство.

Благодаря каталитическому действию Очистителя **ионы железа** (Fe^{2+}), др. металлов (Zn^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}), а также вредная органика **будут постоянно выделяться из раствора** и в составе фильтровального кека задерживаться в подключаемом к ванне фильтровальном устройстве.



ВЕК ЖИВИ – ВЕК ТРАВИ: «ТРАВИВЕК»!

За подробной информацией обращайтесь в

ООО «СОНИС»

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

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

E-mail: office@sonis-co.ru · http://www.sonis-co.ru

СНИЖЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ЦИНКФОСФАТИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ, А ТАКЖЕ УМЕНЬШЕНИЕ ЭНЕРГОЗАТРАТ ПРОЦЕССА

Абрашов А.А., Папиров Р.В., Григорян Н.С., 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

Расходы на энергоносители – одна из наиболее актуальных проблем современных металлообрабатывающих предприятий, которая неразрывно связана с проблемами экологической безопасности. Так, например, высокая стоимость переработки сточных вод во многих странах заставляет производственников снижать количество сбрасываемых в сточные воды нитратов и тяжелых металлов. С другой стороны, в настоящее время все более ужесточается контроль за соблюдением на предприятиях экологических нормативов природоохранными организациями.

Одним из источников тяжелых металлов и нитрат ионов в сточных водах промышленных предприятий являются процессы фосфатирования. В частности, растворы для формирования адгезионных фосфатных слоев под ЛКП содержат в своем составе как ионы тяжелых металлов (в качестве слоеобразующих ионов), так и нитрат ионы (в качестве ускорителя).

С учетом изложенного в настоящей работе была поставлена задача снижения экологической опасности фосфатирующих растворов, а также снижения рабочей температуры процесса.

Наиболее широко применяющиеся в настоящее время растворы адгезионного фосфатирования содержат (г/л): Zn^{2+} 1,3; Ni^{2+} 0,7; PO_4^{3-} 18,1; NO^{3-} 2,41; NH_2OH 0,15; $К_{св}$ 0,9÷1,1; $К_{общ}$ 22÷30; pH 3,2; t 55˚С.

Снизить рабочую температуру растворов с 50 до 30˚С удалось за счет замены ионов никеля на ионы церия (IV). Если учесть, что ПДК названных ионов примерно одного порядка, а содержание ионов церия в растворе в 23 раза ниже, чем содержание ионов никеля, то понятно, что экологическая опасность растворов не только не возросла, а даже несколько снизилась. Следует отметить, что и функциональные характеристики покрытий не ухудшились, а защитная способность по Акимову даже возросла в 5-6 раз.

Исследована возможность замены нитратного ускорителя на гидроксиламин сернокислый. Для поддержания необходимого равновесного значения кислотности в этом случае содержание в растворе ионов PO_4^{3-} было увеличено до 20,5 г/л. Формирующиеся в таком растворе

фосфатные покрытия имели удовлетворяющую требованиям удельную массу (2,3 г/м^2) и защитную способность (80 сек). Однако значение удельной массы стравившегося металла основы недопустимо возросло (до 3,2 г/м^2). Увеличение концентрации гидроксиламина в растворе до 2 г/л приводит к незначительному увеличению защитной способности (90 сек), и практически не влияет на $m_ф$ и $m_{стр}$. Снизить травление стальной основы до стандартных значений 1,3 г/м^2 удалось введением в раствор небольшого количества фторид ионов (до 0,4-0,8 г/л F^-).

Исследована зависимость основных характеристик процесса от температуры раствора. Снижение рабочей температуры с 50 до 40˚С практически не сказывается на массе фосфатного слоя (2,7 г/м^2). Защитная способность при этом несколько снижается и составляет 40 против 60 секунд.

Снижение рабочей температуры до 30˚С в растворе, приводит к некоторому снижению защитной способности, но она остается соизмеримой с характеристикой слоев из стандартного раствора. Масса фосфатного слоя и масса стравившегося металла изменились незначительно (2,7 г/м^2 и 1,5 г/м^2 соответственно).

Заметное ухудшение защитной способности (до 15 сек) происходит при снижении температуры до 22˚С. Масса фосфатного слоя при этом составляет ~ 2,3 г/м^2, а масса стравившегося металла ~ 1,8 г/м^2.

Т.о., в результате проделанной работы, был разработан раствор, содержащий (г/л): Zn^{2+} 1,3; Ce^{4+} 0,03; PO_4^{3-} 20,5; F^- 0,4; NH_2OH 0,15, позволяющий формировать адгезионные фосфатные покрытия массой 2,3-2,7 г/м^2. При температуре 30-50˚С соответственно. Раствор позволяет снизить расходы на обезвреживание сточных вод за счет сниженного содержания тяжелых металлов и исключения нитрат ионов, а также понизить энергозатраты за счет снижения рабочей температуры.

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В РАСТВОРЕ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЯ

Балмасов А. В., Костяев А. А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7; тел./факс (4932)327394, e-mail: balmasov@isuct.ru

Несмотря на большие возможности, которыми располагает современная техника защиты металлов, расходы, связанные с коррозией металлических изделий, конструкций и оборудования весьма велики. Одним из эффективных способов защиты от коррозии стальных емкостей и резервуаров является применение ингибиторов.

Нами была исследована возможность снижения скорости коррозии углеродистой стали Ст3 в растворе пенообразователя ПО-6ТС-М путем введения в пенообразующий раствор ингибирующих добавок.

Рабочий пенообразующий раствор готовили путем смешивания дистиллированной воды и пенообразователя ПО-6ТС-М в соотношении: 1 часть пенообразователя, 17 частей воды. Такой раствор имеет значение pH, близкое к 7. Процесс коррозии стали в нейтральной среде протекает с кислородной деполяризацией. Результаты поляризационных измерений показали, что плотность тока коррозии стали Ст3 в пенообразующем растворе достигает 10 мА/см^2. Вид поляризационных кривых характерен для процесса активного растворения металла.

Из большого количества исследованных ингибиторов, таких как 8-оксихинолин, 1,2,3-бензотриазол и др., лучшую эффективность показала добавка слабого органического основания класса антипиренов. Было установлено, что значительное снижение анодного тока имеет место при концентрации ингибитора не менее 0,5 г/л (рис. 1). В этом случае на поляризационных кривых появляется область пассивации. При увеличении концентрации ингибитора свыше 1 г/л ток снижается незначительно, поэтому применение более высоких концентраций добавки представляется экономически нецелесообразным.

Измерения, проведенные в режиме циклической вольтамперометрии, показали, что в процессе циклирования имеет место уменьшение высоты анодного пика тока и небольшое смещение потенциала максимума в область положительных значений. Уже в ходе третьего цикла анодный максимум на поляризационной кривой исчезает, что свидетельствует о практически полном прекращении коррозионного процесса.

Было также исследовано влияние ингибитора в растворе пенообразователя на катодную реакцию коррозионного процесса. Полученные ре-

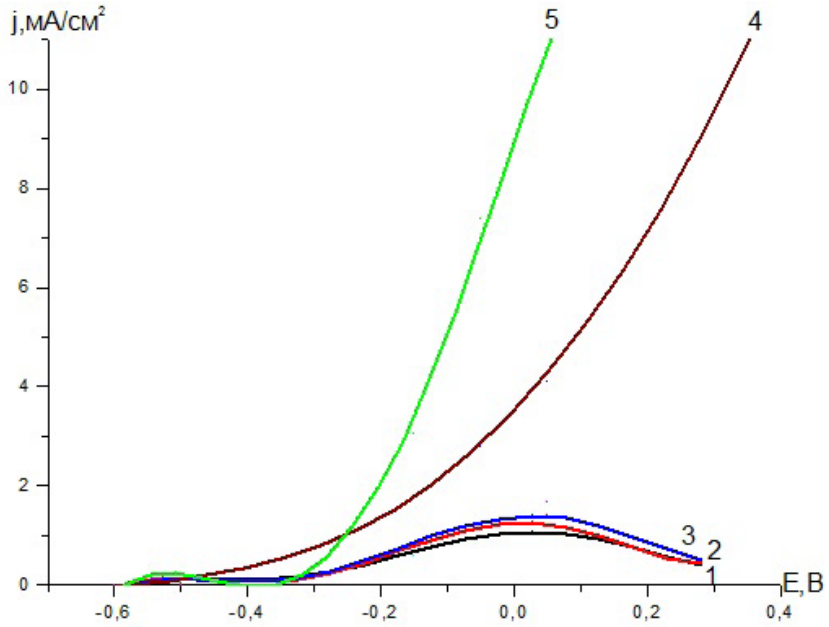


Рис. 1. *Потенциодинамические анодные поляризационные кривые на электроде из Ст 3 в растворе пенообразователя ПО-6ТС-М при различной концентрации антипирена, г/л : 1- 1; 2- 0,8; 3- 0,5; 4- 0,4; 5- 0,2 V= 2·10-3 В/с; Т= 298 К*

зультаты свидетельствуют о том, что введение в пенообразующий раствор органического ингибитора приводит к уменьшению катодного тока, что также должно способствовать торможению коррозионного процесса. Исследования по влиянию скорости вращения дискового электрода показали, что облегчение доставки кислорода к поверхности электрода способствует усилению пассивации.

Параллельно поляризационным исследованиям проводили эксперименты по определению отрицательных показателей изменения массы ($К_m^-$). Пластины из стали Ст3 выдерживали в 6% растворе пенообразователя в течение 30 суток в термостатируемой камере при температуре 50±3ºС. Образцы взвешивали до и после опыта на аналитических весах ВЛР-200 с точностью 0,1 мг и рассчитывали скорость коррозии, учитывая фактическую площадь контакта стальной пластины с раствором.

Результаты исследований показали, что при выдержке образцов в растворе пенообразователя отрицательный показатель убыли массы составил $К_m^- = 0{,}441$ г/(м²·ч), тогда как в растворе с добавкой ингибитора – $К_m^- = 0{,}002$ г/(м²·ч). Таким образом, степень защиты стали марки Ст 3 в растворе пенообразователя при введении добавки антипирена составила: Z = 99,5%.

Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности предложенного ингибитора. Минимальная концентрация ингибирующей добавки в растворе пенообразователя, необходимая для достижения защитного эффекта, составляет 0,5 г/л.

ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ПРИСУТСТВИИ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Богомазова Н.В., Филь Е.И.

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

Актуальной задачей современной гальванотехники остается исследование особенностей электроосаждения никелевых покрытий из электролитов, содержащих карбоновые кислоты вместо традиционной борной кислоты. В нашей работе были проведены сравнительные эксперименты по осаждению никелевых покрытий толщиной 2-5 мкм из низкоконцентрированных сульфатно-хлоридных электролитов с добавлением борной, янтарной или яблочной кислоты при температурах 20-40 °С. Изученные нами электролиты отличались от других исследований пониженной концентрацией солей никеля [1] и/или пониженной концентрацией карбоновых кислот [2], и/или пониженной температурой осаждения [1, 2]. Содержание компонентов в электролитах составляло (моль/л): сульфат никеля – 0,18; хлорид никеля – 0,08; кислота – 0,05. Концентрация буферирующей и одновременно комплексообразующей добавки было оптимизировано нами для наименее изученного малатного электролита. Целью исследований было сопоставление работы разбавленных малатного, сукцинатного и традиционного электролитов никелирования при пониженной температуре.

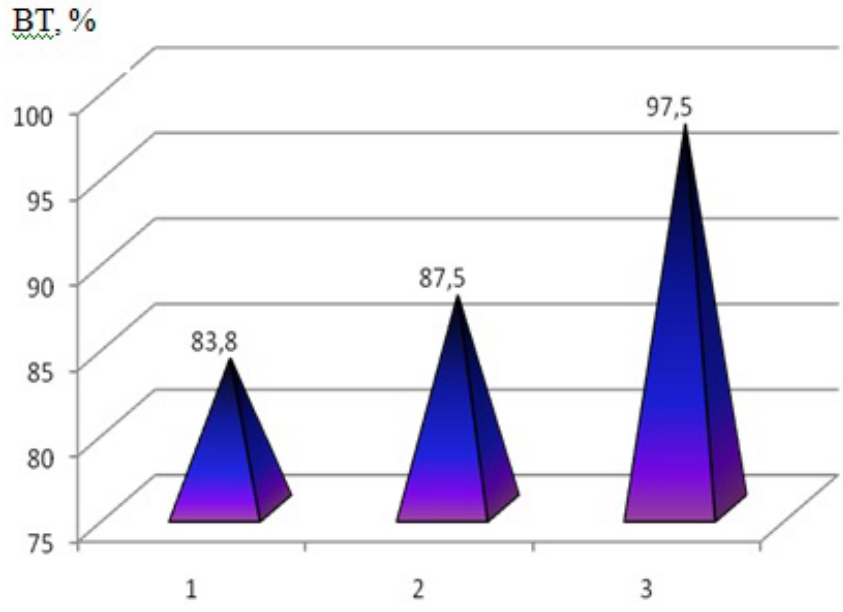


Рис. 1. *Выход по току никеля при электро-осаждении из разбавленных электролитов с борной (1), янтарной (2) и яблочной (3) кислотами при температуре 30 °С*

При электроосаждении в указанных условиях были получены матовые (с борной кислотой) или полублестящие покрытия (с карбоновыми кислотами) без питинго-образования при плотности тока 1-2 А/дм^2. Изменение температуры осаждения в интервале 20-40 °С сопровождалось значи-

тельным увеличением выхода по току металла (ВТ) в электролите с борной кислотой от 50 до 90 %. Электролиты с карбоновыми кислотами характеризовались менее сильной температурной зависимостью ВТ и более высоким значением этой величины (рис. 1). При этом для малатного электролита получен наиболее высокий выход по току никеля (порядка 98 %), для которого температурная зависимость (рис.2) характеризовалась наличием участка насыщения в диапазоне температур 30-50 °С. Кроме того, во всех электролитах повышение температуры до 40-50 °С сопровождалось появлением питингообразования в покрытии.

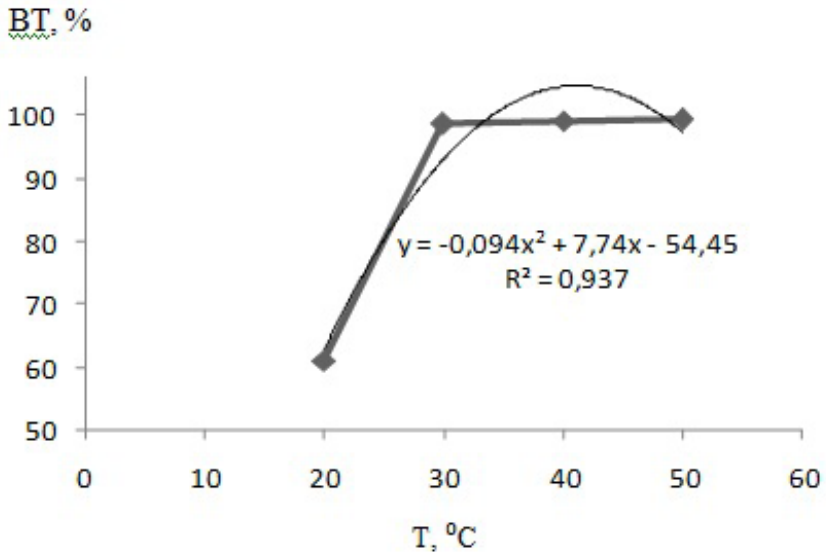


Рис. 2. *Температурная зависимость ВТ никеля, электролосажденного из малатного электролита*

Таким образом, результаты наших исследований указывают на то, что использование яблочной кислоты в качестве буферирующей и комплексообразующей добавки при низкотемпературном осаждении никеля из разбавленных электролитов позволяет достичь более высокого выхода по току и качества покрытия в сравнении с применением янтарной или борной кислоты. Этот результат может быть связан, с одной стороны, с неудовлетворительными буферными свойствами борной кислоты и, с другой стороны, с пониженной устойчивостью малатных комплексов никеля с учетом преобладания в электролитах однозарядных положительных комплексов как в случае яблочной, так и в случае янтарной кислоты.

Литература

1. Nickel electroplating bath using malic acid as a substitute agent for boric acid / Saito F., Kishimoto K. etc. / Metal Finish. – 2007. – № 12. – P. 34–38, 59–60.

2. Седойкин А.А., Цупак Т.Е. Электроосаждение никеля из растворов его солей с дикарбоновыми кислотами / Гальванотехника и обработка поверхности. – 2006. – Т. 15, № 4. – С. 10–16.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ КОЛЕНЧАТОГО ВАЛА ПОСЛЕ УПРОЧНЕНИЯ МЕТОДАМИ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

Букатый А.С., Костичев В.Э.

Ярославский государственный технический университет, 150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88, bukaty@inbox.ru

Для обеспечения надежности и долговечности деталей машин в настоящее время широко применяются различные методы упрочнения поверхностным пластическим деформированием (ППД). Однако, наряду с повышением предела выносливости, остаточные напряжения (ОН), возникающие в упрочнённом поверхностном слое деталей, приводят к технологическим остаточным деформациям (ТОД), которые зачастую превышают установленные технологические допуски. В связи с этим исследование методов и режимов упрочнения, обеспечивающих требуемый уровень предела выносливости при соблюдении ТОД деталей в пределах допуска, является актуальной производственной задачей.

Коленчатый вал двигателя ЯМЗ 238 является ответственной деталью, упрочняемой методом накатки галтелей коренных и шатунных шеек роликом. Особенностью данного метода упрочнения является большая глубина упрочнённого поверхностного слоя и высокий градиент ОН. Обкатка роликом обеспечивает значительное повышение предела выносливости, но при этом необходимо проводить дополнительные исследования НДС по-

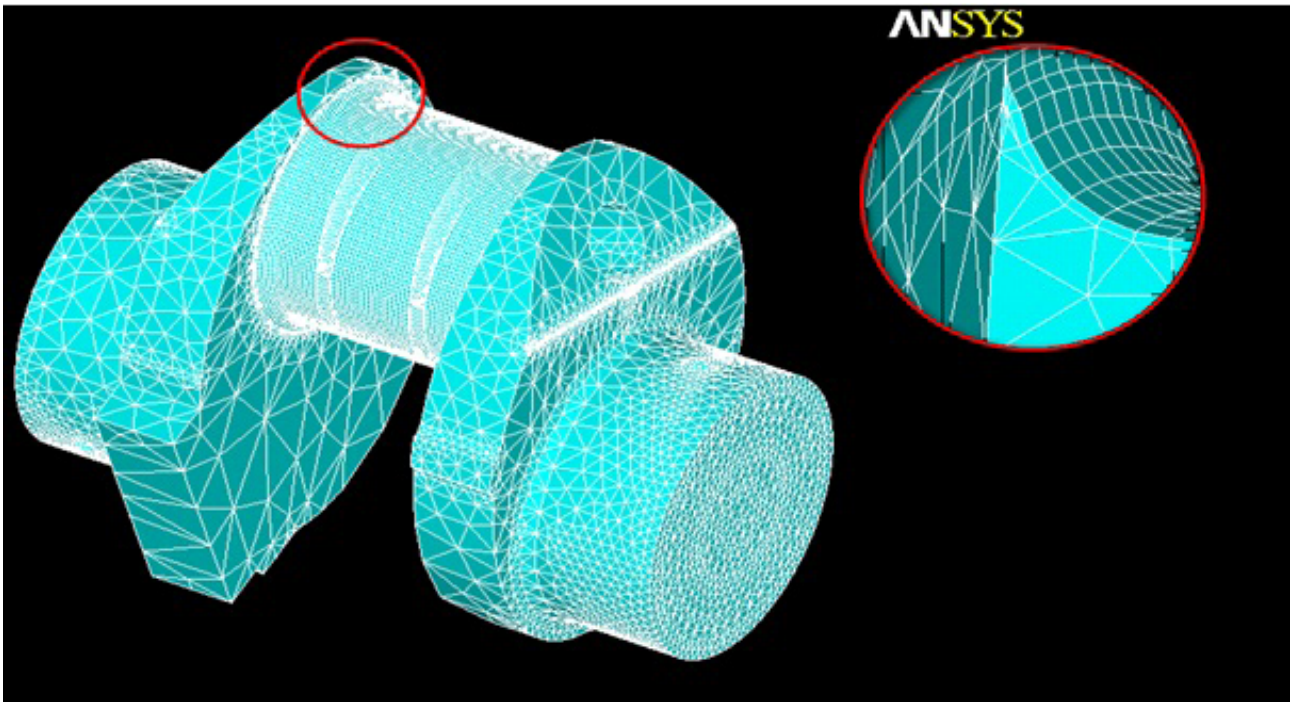


Рис. 1. *Модель коленчатого вала*

верхностного слоя т.к. значительные воздействия на поверхностный слой приводят к возникновению рисок и повреждений, приводящих к развитию дефектов. Помимо этого, ТОД коленчатого вала на определенных режимах обкатки превышают установленные технологические допуски.

В основе исследования методов упрочняющей обработки лежит моделирование напряжённо-деформированного состояния (НДС) деталей, учитывающее воздействие ОН, залегающих в поверхностном слое. Создание модели коленчатого вала осуществлялось в системе конечно-элементного анализа ANSYS. Деталь была выполнена в виде объёмов с отдельно выделенным поверхностным слоем (рис. 1), позволяющим моделировать необходимый градиент ОН. Полученная расчётная модель позволяет исследовать НДС коленчатого вала в концентраторах напряжений с учетом залегающих ОН в поверхностном слое, а также осуществлять расчётное прогнозирование возможных ТОД от различных уровней ОН, соответствующих применяемым на производстве методам и режимам упрочняющей обработки.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ НИКЕЛЬ – ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Горелов С.М., Князева А.А., Кудрявцев В.Н.

125047 Москва, Миусская пл., 9. РХТУ им. Д.И. Менделеева. тел. 8(499) 978-59-90; Факс 8(495) 609-29-64; e-mail: gtech@muctr.ru

Для электроосаждения никеля был выбран электролит на основе метансульфонового никеля следующего состава, г/л: $Ni(CH_3SO_3)_2$ – 100 г/л, $NiCl_2$ – 30, H_3BO_3 – 30, pH – 2,0. Данный электролит обладает рядом преимуществ по сравнению с другими электролитами никелирования. К ним можно отнести большой диапазон рабочих плотностей тока – 2-20 А/дм^2, возможность нанесения толстых никелевых покрытий с низкими внутренними напряжениями, более высокую рассеивающую способность [1]. На данный момент композиционные покрытия на основе никеля с оксидами металлов подгруппы титана получают из электролитов типа Уоттса [2, 3], поэтому выбор метансульфонового электролита представляется актуальным из-за его преимуществ.

В качестве второй фазы использовался полидисперсный порошок диоксида циркония моноклинной кристаллической структуры.

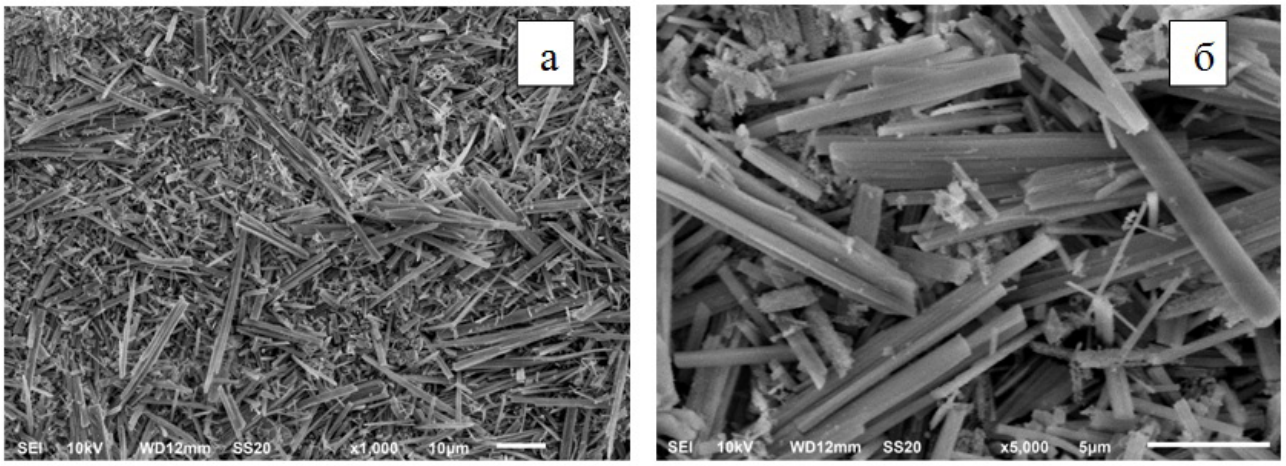


Рис.1. СЭМ – изображения порошка диоксида циркония: а – увеличение 1000 раз; б – увеличение 5000 раз

Ведение диоксида циркония в электролит в концентрации 0,5 г/л приводит к значительному снижению питтингообразования во время осаждения без добавления каких-либо ПАВ. Также происходит увеличение микротвердости покрытий.

Микротвердость по Виккерсу, HV			
Электролит без добавок		Электролит с добавкой диоксида циркония 0,5 г/л	
i = 5 А/дм^2	i = 15 А/дм^2	i = 5 А/дм^2	i = 15 А/дм^2
221,5	287,9	473,4	486,8

Литература

1. Чернышова И.С., Максименко С.А., Кудрявцев В.Н. Гальванотехника и обработка поверхности. 1996.- Т. IV, №3, С. 12-17.

2. A.Möller, H.Hahn. NanoStructured Materials, 1999ю -Vol. 12, P. 259-262.

3. Electrodeposition and tribocorrosion behaviour of ZrO2−Ni composite coatings. J Appl. Electrochem, 2009.- Vol 39.- P. 1671−1681.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНКА ИЗ ФОСФОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Горовая Е.Ю., Львовский В.М.2, Бобрикова И.Г.

ФГБОУВПО «Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт)» 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, д. 132
тел.: (8635) 255-335 e-mail: chemguide@mail.ru,
2 ОАО «КНИИТМУ» 248000, г. Калуга, ул. К. Маркса, д. 4
тел.: (4842) 741-124 e-mail: kniitmu@kaluga.ru

В промышленной эксплуатации известно большое количество электролитов цинкования, различных по составу и назначению. Для уменьшения экологической опасности гальванических производств ведется поиск новых комплексных электролитов, которые послужат заменой электролитов с токсичными лигандами, такими как цианиды. Близкими по эксплуатационным показателям к цианидным являются щелочные электролиты. Низкий выход по току, «щелочной туман» при работе ванны, повышенное наводороживание стальной основы – существенные недостатки цинкатных электролитов.

Механизм электродных процессов при получении гальванических покрытий связан с составом и структурой комплексных ионов, которые являются основой электролита.

При выборе новых комплексообразующих агентов для гальванотехники следует учитывать, что они должны образовывать устойчивые в водных растворах комплексы металлов, которые не разлагаются при длительном хранении, проявляют поверхностно-активные свойства, обеспечивают высокую катодную поляризацию и растворение металлических анодов с приемлемой для практики скоростью.

Сведения об электроосаждении цинка из электролитов, содержащих 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновую кислоту $CH_3C(OH)(PO_3H_2)^2$ (ОЭДФК), называемых фосфонатными электролитами, в основном носят патентный характер [1–3] и не содержат данных о кинетике и механизме процессов электрохимического восстановления комплексов цинка с ОЭДФК, что затрудняет разработку обоснованных технологических рекомендаций для практического применения.

При изучении характеристик фосфонатных электролитов, в частности, скорости осаждения, выхода по току и качества получаемых осадков было установлено положительное влияние добавления в электролит соединений, содержащих аминогруппы.

Исследования проводили в фосфонатном электролите состава,

моль/л: цинк 0,1–0,2, ОЭДФК 0,3–0,6, полиамин 3–5 г/л, приготовленном по методике [4]. Величина pH 8–9, температура электролита 18–25 °С, катодная плотность тока 0,25–2 А/дм^2. В таком электролите качественные цинковые покрытия получаются сразу после приготовления. Электролит обладает высокой рассеивающей способностью.

Во избежание «солевой» пассивации цинковых анодов мольное соотношение лиганд : металл в электролите должно быть не ниже, чем 2,5:1, а анодная плотность тока не должна превышать 0,5 А/дм^2.

Процесс электроосаждения цинка из исследуемого фосфонатного электролита отличает высокая катодная поляризация, которая близка к поляризации при осаждении цинка из цинкатного электролита с таким же содержанием ионов цинка. Благодаря высокой катодной поляризации получены мелкокристаллические, равномерные цинковые покрытия с высоким выходом по току.

Коррозионная устойчивость и защитная способность непассивированных цинковых покрытий, полученных из фосфонатного электролита, не ниже, чем из электролита, рекомендуемого ОСТ 107.460092.001-86.

Преимуществом предлагаемого электролита по сравнению с цинкатным электролитом является его более высокая экологическая безопасность для работающего персонала, так как над поверхностью электролита в процессе электролиза отсутствует «щелочной туман» из концентрированного раствора едкой щелочи, неизбежный при работе ванн щелочного цинкования.

Литература

1. Haynes R.T., Irani R.R., Langguth R.P. Electrodeposition of metals. Patent US № 3475239. Опубл. 1969.

2. Kowalski X. Electrochemical compositions and processes. Patent US № 3706634. Опубл. 1972.

3. Львовский В.М., Афонин Е.Г. Электролит цинкования. Патент РФ № 2293144. Опубл. 2007.

4. Афонин Е.Г. Способы приготовления электролитов цинкования, содержащих комплексы цинка (II) с 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфоновой кислотой // Труды XI Российской научно-технической конференции «Новые информационные технологии в системах связи и управления».- Калуга: Изд-во ООО «Ноосфера». - 2012. - С. 534-540.

ПРОЦЕСС НАНЕСЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ОКСИДИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ТЕПЛООТДАЧИ

Гравин А.А., Литовка Ю.В., Дьяков И.А.

Кафедра «Системы автоматизированного проектирования», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д.106; e-mail: nagval_89@mail.ru

Авторами в работе [1] было обоснована целесообразность использования наномодифицированных материалов для интенсификации теплоотдающих свойств при нанесения гальванических покрытий.

Целью данной работы является проведение исследования наномодифицированных гальванических оксидированных покрытий на поверхности алюминия и оценка изменения их теплоотдающих свойств по сравнению с традиционными покрытиями того же типа.

Процесс нанесения гальванических покрытий проводился на лабораторной установке нанесения гальванопокрытий (рис. 1). При анодировании использовались круглые образцы из алюминия АМг3 диаметром 30 мм и толщиной 1,5 мм с хвостами-держателями. Основным отличием данного процесса от традиционного являлось добавление в электролит анодного оксидирования 100-1600 мг/л (в зависимости от требуемой концентрации) порошка УНТ «Таунит». Перемешивание порошка производилось в ультразвуковом диспергаторе с частотой 22 кГц, амплитудой 80 мкм и интенсивностью звука 786 Вт/см^2.

Использовались значения концентрации добавляемого в электролит порошка УНТ «Таунит»: 100 мг/л, 400 мг/л, 700 мг/л, 1000 мг/л, 1300 мг/л, 1600 мг/л. При этом для каждой концентрации покрывалась серия из пяти образцов.

В результате проведённых экспериментов по определению значений коэффициентов теплоотдачи и расчётов, описанных в [2] было установлено, что при добавлении в электролит оксидирования УНТ «Таунит» концентрацией 700 мг/л значение коэффициента теплоотдачи увеличивается до 22%.

Для проведения уточняющих экспериментов были использованы следующие концентрации добавляемого в электролит порошка УНТ «Таунит»: 500 мг/л, 600 мг/л, 800 мг/л.

В результате проведённых дополнительно уточняющих экспериментов было установлено, что при добавлении в электролит оксидирования УНТ «Таунит» концентрацией 600 мг/л значение коэффициента теплоотдачи увеличивается до 27%.

Рис. 1. *Фотография лабораторной установки нанесения гальванопокрытий. 1 — титановая ванна объёмом 25 л; 2 — титановая ванна объёмом 1,5 л; 3 — четырёхканальная система управления температурой гальванических ванн; 4 — фильтровальная установка MC10-SO552; 5 — устройство подачи воздуха для барботажа электролита; 6 — лабораторные источники питания Б5-1820; 7 — промышленный выпрямительный агрегат Пульсар Про 50/12 54: 8 — вытяжной шкаф; 9 — промышленный выпрямительный агрегат Flex Kraft*

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.

Литература

1. Литовка Ю.В. Интенсификация теплообмена при нанесении наномодифицированных гальванических покрытий на теплоотдающие поверхности / Ю.В. Литовка, Е.Н. Туголуков, А.Г. Ткачёв, И.А. Дьяков, А.А. Гравин, Р.Ю. Мухин // Химическое и нефтегазовое машиностроение – 2012 – №9. – С. 10 – 13.

2. Гравин, А.А. Интенсификация теплоотдачи на алюминиевых поверхностях путем оксидирования их наномодифицированными электролитами / А.А. Гравин, Ю.В. Литовка, Е.Н. Туголуков, А.Г. Ткачёв, И.А. Дьяков, А.Н. Пахомов // Вестник ТГТУ. Том 18. №4 – 2012. – С.928 – 935.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА КОМПОЗИТНЫЕ ЛЕНТЫ «СЕРЕБРО - НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ»

Давлатьян Т.А., Конарев А.А., Круглов В.С., Новикова Д.О., Ревазов В.В., Шавкин С.В.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Россия, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1, тел. 8-499-196-99-35, e-mail: kruglov@isssph.kiae.ru

Длинномерные ленты на основе высокотемпературных сверхпроводников второго поколения (ВТСП) являются основой сильноточных изделий, промышленное производство которых в настоящее время осваивается в России. Эти ленты представляют собой композитные слоистые материалы на подложках из нержавеющей стали. Наружный шунтирующий (стабилизирующий) слой композитной ленты изготавливается из меди, наносимой гальваническим способом или ламинированием.

Электроосаждение меди на длинномерные ленты из нержавеющей стали достаточно трудно осуществимо, поскольку требует специальной тщательной предподготовки поверхности, например, путем электрохимической обработки в растворах серной или соляной кислот различной концентрации, что обусловлено плохой адгезией металла с поверхностью изделия [1-2]. Задача многократно усложняется в случае, когда одна сторона ленты покрыта серебром, как в случае ВТСП лент.

Настоящее исследование посвящено отработке режимов электроосаждения меди толщиной до 40 мкм на ленту из высокотемпературной нержавеющей стали, содержащей 24-26 % хрома и 19-22 % никеля (производство Германии) - аналог нержавеющей стали марки 20Х23Н18. Образцы полированной и неполированной ленты размером 2,5×0,4 см и толщиной 0,1 мм активировали в растворах соляной кислоты при катодной плотности тока 3-5 А/дм^2 в течение 5-10 минут с последующим осаждением подслоя никеля при плотности тока 5 А/дм^2 в течение 5-10 минут, а также в растворах серной кислоты сначала при анодной, а затем при катодной плотностях тока 5,0 А/дм^2 в течение 5-10 минут. Электроосаждение меди на активированную поверхность ленты проводили из пирофосфатного ($CuSO_4 \cdot 5H_20$ – 40 г/л, $К_4P_2O_7$ – 150 г/л, Na_2HPO_4 – 85 г/л, pH 8,8) и сернокислого ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ – 165-185 г/л; H_2SO_4 – 50-70 г/л) электролитов при температуре 20-30˚С в течение 30-60 мин.

Показано, что электроосаждение меди на активированной ленте из пирофосфатного и сернокислого электролитов при плотностях тока 1,0 - 5,0 А/дм^2 протекает с образованием светлых равномерных покрытий меди, которые не отслаиваются при изгибе и выдержке в термостатируе-

мом шкафу при температуре 200 ˚С в течение 1 часа, что указывает на хорошую их адгезию с поверхностью подложки. Однако при толщине медного осадка более 50 мкм наблюдается отслаивание покрытия от основы.

Таким образом, предложенная нами с учетом литературных данных методика электрохимической активации поверхности ленты из нержавеющей стали как в растворе соляной (50-310 г/л), так и серной (5,0 -18,5 %) кислотах является вполне приемлемой для получения качественных медных покрытий на ленте. При этом на их качество и выход меди по току практически не влияет механическая обработка поверхности ленты.

Важным моментом после активации поверхности ленты является последующее осаждение на нее подслоя никеля толщиной не более 1,0 мкм. В большей степени это сказывается на выходе меди по току.

Из полученных результатов следует, что при электрохимической активации как в солянокислой, так и сернокислой средах предпочтительно гальваническое осаждение меди на ленту проводить в сернокислом электролите меднения. Это обусловлено использованием более высоких плотностей тока 3-5 А/дм^2 по сравнению с пирофосфатным электролитом – не более 1,0 А/дм^2, что делает процесс меднения более производительным, сохраняя при этом сравнительно высокий выход меди по току 74,7-79,1 % и качество медного покрытия. Однако увеличение плотности тока выше 5,0 А/дм^2 нецелесообразно из-за уменьшения выхода меди по току вследствие увеличения доли дока на побочную реакцию – выделение водорода. Так, увеличение плотности тока с 3,0 до 5,0 А/дм^2 уже приводит к снижению выхода меди по току с 78,0 до 74,7 %.

Найденные нами оптимальные условия катодной активации поверхности ленты перед гальванопокрытием были апробированы на укрупненных образцах из нержавеющей стали марки Х18Н10Т. При этом осаждение меди в сернокислом электролите протекает с выходом металла по току 95,0-97,9 %.

Литература

1. Заявка Японии 62-12315, МПК C25D5/26 , опубл. 18.03.87, бюл. 3-308
2. Патент РФ № 2201478, МПК C25D5/36 опубл. 27.03.2003.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИФРИКЦИОННЫХ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СВИНЦА ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Данилов Ф.И., Скнар Ю.Е., Васильева Е.А.

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», 49005, Украина, Днепропетровск, +380562474586
fdanilov@optima.com.ua

Гальванические покрытия на основе свинца занимают определенный сегмент в современной гальванотехнике, связанный, в значительной мере, с нанесением антифрикционных покрытий на поверхности различных узлов трения. Так, при изготовлении сталебронзовых вкладышей скольжения используется антифрикционное покрытие сплавами Pb-Sn-Cu (МОС-8) и

Pb-Sn (ОС-12), электроосаждение которых осуществляется, как правило, из высокотоксичных и агрессивных борфтористоводородных электролитов. Вместе с тем, перспективным является использование в этих процессах метансульфоновых электролитов, являющихся экологически более безопасными, чем фторид-содержащие растворы, что стало возможным в связи с освоением в различных странах промышленного выпуска метансульфоновой кислоты. К основным достоинствам таких электролитов также относятся: высокая растворимость солей металлов, широкий интервал рабочих плотностей тока, а также упрощение технологии очистки сточных вод.

При разработке технологии электроосаждения указанных антифрикционных сплавов из метансульфонатных электролитов решались задачи получения равномерных микрокристаллических осадков заданного состава в широком диапазоне плотностей тока и минимизации потерь олова вследствие их окисления растворенным кислородом воздуха с последующим переходом в труднорастворимую метаоловянную кислоту.

В результате исследований закономерностей кинетики совместного электровосстановления ионов свинца(II), олова(II) и меди(II) из метансульфонатных электролитов, установлено, что в области потенциалов совместного разряда ионов скорость выделения свинца превалирует над другими компонентами, и при отсутствии в электролите органических добавок требуемый состав сплава может быть обеспечен только за счет значительной концентрации ионов олова(II). Введение в электролит композиции поверхностно-активных веществ приводит к селективному затормаживанию процесса восстановления ионов свинца(II), и сплав заданного состава может быть получен при более низком содержании олова в

электролите по сравнению с раствором, без органических добавок. Гальванопокрытия сплавами МОС-8 и ОС-12, получаемые из метансульфонатных электролитов в присутствии ПАВ, являются микрокристаллическими и равномерными в широком диапазоне плотностей тока. Отметим, что использование метансульфонатных электролитов позволяет интенсифицировать процесс нанесения гальванопокрытий сплавами МОС-8 и ОС-12 и расширить диапазон рабочих плотностей тока в область более высоких значений. Так, рабочая плотность тока электроосаждения сплавов МОС-8 и ОС-12 из метансульфонатных электролитов в два раза больше чем из борфтористоводородных и составляет 4 А/дм^2.

Для решения задачи по снижению потерь олова, обусловленных переходом ионов олова(II) в ионы олова(IV), потребовалось комплексное изучение кинетики реакции окисления ионов олова(II) в электролитах МОС-8 и ОС-12 в присутствии различных агентов, ингибирующих эту реакцию. Проведенные исследования позволили подобрать органический антиоксидант, введение которого в метансульфонатные электролиты для нанесения сплавов МОС-8 и ОС-12 обеспечивает значительное сокращение потерь, связанных с химическим окислением ионов олова(II) в производственных условиях. Разработана технология флокуляционной очистки электролита от взвеси метаоловянной кислоты, образующейся при длительной эксплуатации или простое электролизеров.

Таким образом, для получения высококачественных равномерных микрокристаллических покрытий сплавом МОС-8 электроосаждение необходимо проводить при плотности тока 4 А/дм^2 и температуре 298 К, в метансульфонатном электролите состава (г/дм3): Pb^{2+} – 70, Sn^{2+} – 8, Cu^{2+} – 2, CH_3SO_3H – 100; композиция «ДХТИ-МСА» – 15.

Технология нанесения антифрикционных сплавов типа МОС-8 и ОС-12 из метансульфонатных электролитов с композицией

«ДХТИ-МСА» (ТУУ 24.6-13424517-006:2007), которая впервые внедрена на предприятии ООО «Мелитопольский завод подшипников скольжения» (Украина) в производстве вкладышей подшипников скольжения тяжелонагруженных агрегатов типа ЯМЗ и КАМАЗ, не имеет аналогов на постсоветском пространстве и обладает большими перспективами реализации на модернизирующихся и новых предприятиях машиностроительной отрасли.

НОВЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ХРОМИТИРОВАНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Ермолаева Г.Б. Орлова А.Ю.

ООО "Гальванические технологии"
603107 г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 178Е
тел./факс:+7(831) 275 82 60, 275 82 61, 275 82 62
e-mail: info@galvanotech.ru, glvhm@mail.ru www.galvanotech.ru

Хромитирование цинковых покрытий, нанесение пассивных пленок из растворов на основе солей 3-х валентного хрома, получило сегодня широкое распространение на предприятиях России.

Основные задачи гальваников при выборе составов хромитирования: обеспечение коррозионной стойкости цинковых покрытий (120-240 час до WR- появление белых продуктов коррозии в соляном тумане) и стабильная работа растворов.

Минимальная толщина хромитной пленки при этом составляет 300-350 нм. Толщину хромитных пленок определяют методом рентгеноэлектронной спектроскопии.

Новейшими достижениями в области хромитирования являются толстослойные (более 300 нм) бескобальтовые пленки, серебристо-матовые пассивные пленки и износостойкие черные хромитные пленки.

Радужное хромитирование Likonda 3-Cr-6 без соединений кобальта

Толщина хромитной пленки более 300 нм, коррозионная стойкость более 120 час до WR.

Таблица 1

	LIKONDA® 3-Cr-6
Содержание в рабочем растворе	60-120 мл/л
pH	1,5-2,3
Температура	15-35ºC
Продолжительность	40-70 сек

Особенности процесса:

- отсутствие в составе токсичных соединений кобальта;
- устойчивость раствора к примесям железа и цинка;
- возможность удаления примесей химическим путем;
- хорошее сцепление с лакокрасочным покрытием.

Серебристо-матовое хромитирование блестящих цинковых покрытий Likonda 3-Cr-SC

Толщина хромитной пленки более 400 нм, коррозионная стойкость 96-168 час до WR.

Таблица 2

	LIKONDA® 3-Cr-SC
Содержание в рабочем растворе	120-180 мл/л
pH	1,7-2,7
Температура	20-35ºC
Продолжительность	30-90 сек

Особенности процесса:
- предлагается экономичная альтернатива покрытиям никель-сатин;
- отсутствие радужности и блеска пленки;
- стабильность раствора пассивирования во время эксплуатации;
- устойчивость раствора к загрязнениям железом.

Черное хромитирование Likonda 3-Cr-JC

Толщина хромитной пленки более 400 нм, коррозионная стойкость более 150 час до WR.

Таблица 3

Содержание в рабочем растворе, мл/л	LIKONDA® 3-Cr-JC-A 140-160 (щел. Zn) 180-200 (кисл. Zn) LIKONDA® 3-Cr-JC-B 4 LIKONDA® 3-Cr-JC-C 2
pH	2,0-2,6
Температура	20-35ºC
Продолжительность	20-60 сек
Финишная обработка	LIKONDA® 3-Cr-JC-S 120-150(подвески) 200-250(барабаны)
pH	4,4-5,0
Температура	46-52ºC
Продолжительность	20-45 (щел. Zn) 40-60 (кисл. Zn)
Сушка	60-80ºC Сушить нагретым воздухом под напором или центрифугированием

Особенности процесса:
- получение глубокого черного цвета при покрытии, как на подвесках, так и насыпью;
- стойкость к истиранию;
- высокая коррозионная стойкость.

Высокая коррозионная стойкость и стойкость к истиранию черных хромитных пленок, полученных из раствора приведенного состава, объясняется их структурным строением.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ильин В.И.

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

Несмотря на то, что в разработке технологических процессов физико-химической очистки сточных вод гальванического производства достигнуты значительные успехи, развитие науки ставит пред исследователями все новые и новые задачи. Одной, из которых является интенсификация процессов водоочистки. Под интенсификацией в данном случае понимается не только повышение скорости процесса, но и повышение качества очистки.

Наиболее распространенные в практике водоочистки способы интенсификации связанны с внесением в обрабатываемую воду различных химических реагентов, и в первую очередь, коагулянтов и флокулянтов, что связано с необходимостью изыскания дополнительных производственных площадей для размещения реагентного хозяйства и повышением в ряде случаев солевого состава очищенной воды и количества образующегося осадка.

В связи с этим научный и практический интерес представляет выявление направлений интенсификации физико-химических процессов очистки сточных вод без применения химических реагентов, связанных с воздействием на водно-дисперсную систему постоянных магнитных полей.

Несмотря на то, что начиная с середины XX века осуществлены разносторонние исследования по использованию магнитной обработки (МО) водных систем для предотвращения накипеобразования в трубопроводах, нагревательных устройствах и теплообменной аппаратуре и здесь достигнуты значительные практические результаты, в области очистки промышленных сточных вод гальванического производства от полидисперсных частиц малорастворимых соединений тяжелых и цветных металлов (ДФМ), являющихся в большинстве случаев лиофильными дисперсными системами, исследования ограничены из-за сложности решения проблем прикладного характера, связанных с выявлением оптимальных условий проведения процесса, обеспечивающих получение положительных результатов при удалении ДФМ, характеризующихся различным гранулометрическим составом и поверхностными свойствами.

Исследования в области электрохимической очистки сточных вод гальванического производства, проведенные специалистами кафедры ТЭП РХТУ им. Д.И.Менделеева, позволили развить научные основы электрофлотационного процесса извлечения ДФМ.

Изучение и анализ экспериментальных данных позволил оценить влияние различных физико-химических факторов водно-дисперсной системы на образование электролизных пузырьков, формирование и извлечение ДФМ во взаимосвязи технологических параметров и режимов электрофлотационного процесса с наблюдаемыми кинетическими закономерностями, а использование малоизнашивающихся электродных материалов, удовлетворяющих одновременно требованиям высокой активности и химической стойкости, позволили существенным образом интенсифицировать электродные процессы.

Анализ результатов экспериментальных исследований показал, что предварительное воздействие постоянного магнитного поля на водно-дисперсную систему при оптимальных условиях позволяет осуществлять изменение фазово-дисперсного состава извлекаемых ДФМ, которое проявляется в уменьшении величины ζ-потенциала поверхности частиц, увеличении их среднего размера, снижении доли мелкодисперсной фазы и растворимости, что позволяет повысить эффективность электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений железа, кобальта, никеля. меди из сточных вод в среднем на 20-45 %, а из концентрированных растворов на основе солей натрия ($NaNO_3$, NaCI и Na_2SO_4 с концентрацией 50−100 г/л) на 70−75 % и сократить продолжительность процесса до 5 раз.

Несмотря на то, что эффективность электрофлотационного процесса извлечения ДФМ с предварительной МО сопоставима с обработкой флокулянтами, замена флокулирования на МО позволит сократить в среднем капитальные затраты на 65−75 %, а эксплуатационные на 95 %, так как отпадает потребность в применении флокулянта, оборудования по его приготовлению и дозированию в сточные воды.

Таким образом, магнитная обработка представляется одним из перспективных способов интенсификации и повышения эффективности электрофлотационного процесса извлечения из водных систем гальванического производства дисперсной фазы малорастворимых соединений тяжелых и цветных металлов.

ОРГАНИЗАЦИЯ ВОДООБОРОТА В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

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

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

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

Анализ научно-технической и патентной литературы, а также результаты экспериментальных исследований по использованию флотационных, электрохимических, сорбционных и мембранных процессов в практике водоочистки ГП, показали, что прогрессивным направлением, связанным с созданием водооборотных систем, является использование электромембранных аппаратов с различным числом камер. Так, использование двухкамерных электромембранных аппаратов позволяет осуществлять безреагентную корректировку pH воды с 3–11 до нейтральных значений, частичное (до 12 %) снижение солесодержания с одновременным получением 5–10 %-х растворов кислоты или щелочи.

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

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

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

Как показали результаты экспериментальных исследований по обессоливанию гальванических сточных вод промышленных предприятий, при исходном солесодержании воды от 400 до 1500 мг/л после электродиализа в оптимальных условиях солесодержание воды достигает значений от 20 до 100 мг/л. Очищенная сточная вода по своим физико-химическим показателям удовлетворяет требованиям ГОСТ 9.314-90 для воды 2-й категории и может быть использована при промывке деталей и приготовлении электролитов и растворов для технологических операций подготовки поверхности деталей к покрытию (травление, декапирование, обезжиривание и др.).

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

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

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

ИММЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ СЕРЕБРОМ

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

Серебряные покрытия широко применяются в производстве печатных плат и СВЧ - техники, в производстве элементов радио и электронной аппаратуры, в ювелирной промышленности и т.д. Серебро можно наносить не только гальваническим способом, но и иммерсионным. Рекомендуемая толщина иммерсионных покрытий на основе серебра 0,1 – 0,2 мкм, гальванических – 3 мкм и более. Рассмотрено два варианта процессов иммерсионного серебрения:

- иммерсионное серебрение по химическому никелю;
- иммерсионное серебрение по меди.

Иммерсионное осаждение серебра по никелю протекает за счет реакции контактного обмена. Серебро присутствует в растворе в виде тиомочевинного комплекса при pH = 1,5 – 2,0. Уровень pH поддерживают путем введения в раствор сульфаминовой кислоты. При осаждении на медный подслой гальванического никеля формируется покрытие, имеющее кристаллическую структуру, а при химическом восстановлении никеля гипофосфитом натрия образуется аморфное соединение никеля с фосфором. Структура никеля хорошо подтверждается спектрами, полученными с помощью рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD – 7000. Содержание фосфора в аморфном никеле составляет 13 %. Проведены исследования контактного осаждения серебра при различной структуре никеля. Осаждение серебра по гальваническому никелю в начальный момент происходит неравномерно, оставляя большую часть поверхности никеля открытой. Толщина покрытия зависит от температуры и достигает при 40ºС за 90 минут 0,5 мкм, а при 70ºС – 2,0 мкм. В исследуемом температурном интервале на всех образцах при визуальном контроле наблюдается отслаивание серебра. Формирование осадка серебра по химическому никелю протекает равномерно по всей поверхности. За 5 минут при температуре 40ºС и концентрации серебра по металлу в растворе (0,3 – 1,5) г/л осаждаются осадки толщиной (0,1-0,4) мкм, а за 60 минут от 0,5 мкм до 2,0 мкм в зависимости от концентрации серебра в растворе. При толщине покрытия до 0,5 мкм, осадки получаются по внешнему виду блестящими, а выше – рыхлыми и матовыми. Скорость процесса осаждения серебра, по мере роста толщины покрытия, постепенно снижается. Используя уравнение И.А. Бермана, построена зависимость толщины покрытия серебра от корня из времени при концентрации серебра

в растворе 0,3 г/л и при температуре 40ºС. Полученные данные отвечают линейному закону. Из выше сказанного можно предположить, что восстановление ионов серебра происходит на поверхности никеля, а скорость процесса лимитируется диффузией ионов никеля через поры осадка. Необходимо отметить, что все образцы имеют надежное сцепление серебра с химическим никелем. Возможно, различие в структуре гальванического и химического никеля оказывает влияние на формирование осадка серебра и его сцепление с основой.

Тестирование паяемости серебряных покрытий проводили методом смачивания путем погружения в расплавленный припой ПОС 61 при температуре 250ºС на 5 секунд. Результаты тестирования показали, что образцы с покрытием химический никель – иммерсионное серебро после погружения в расплавленный ПОС 61 полностью покрыты равномерным блестящим слоем припоя. Способность к пайке сохраняется после ускоренных испытаний на старение (1 час при 160ºС).

Технология иммерсионного серебрения по меди не требует осаждение химического покрытия никель-фосфор, но требует тщательного обезжиривания и активации медной поверхности перед нанесением покрытия. Осаждение происходит напрямую по медной поверхности из растворов, содержащих в качестве комплексообразователя также тиомочевину. Процесс включает следующие операции:

- обезжиривание медной поверхности в кислом растворе в присутствии поверхностно активных веществ;
- активация в растворе, содержащем комплексообразователи;
- осаждение иммерсионного серебра из кислых растворов (pH=1) при температуре (25-45)ºС. Концентрация серебра в растворе составляет 10 г/л.

В исследуемом растворе получены численные значения толщины покрытия. Так за 8 минут при температуре 45ºС осаждается 0,2 мкм серебра, при 35ºС – 0,1 мкм, при 25ºС – менее 0,1 мкм. При сравнении видно, что численные значения в скорости осаждения покрытия серебра, как по меди, так и по химическому никелю отличается незначительно. Но не стоит забывать, что покрытие химический никель обладает высокой коррозионной стойкостью. Таким образом, выбор того или иного процесса иммерсионного серебрения определяется функциональными задачами покрытия.

ОПЫТ РАЗМЕРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБ

Ким В.Е., Васильевский В.В., Никиташкин В.Ф., Губарь В.Я., Гуляев П.И., Салимгареев Р.Т.

ЗАО «ГАЛЬВАНОХРОМ»,
195248, г. Санкт-Петербург, Уманский пер., Д 71,
тел/факс +7(812)336-93-82, e-mail:MANAGER@GALVANOCHROM.RU.

Размерная электрохимическая обработка (ЭХО) деталей имеет уникальные технологические преимущества по сравнению с механической обработкой:

- возможность высокопроизводительной обработки металлов и сплавов с любыми физико-техническими характеристиками
- в процессе обработки отсутствуют силовые и температурные воздействия на поверхностный слой обрабатываемой детали
- отсутствие износа рабочего катода-инструмента
- возможность сложного формообразования с использованием простейших схем движения инструмента и обрабатываемой детали
- структура поверхностного слоя после ЭХО способствует повышению адгезионных характеристик наносимого гальванического покрытия к покрываемой поверхности

Одним из направлений применения электрохимической размерной обработки деталей является обработка внутренних поверхностей труб со сложной конфигурацией отверстия в поперечном и продольном сечениях.

Использование компьютерных технологий в системе автоматизированного управления технологическими параметрами процесса и новейших разработок в области следящих приводов позволяет осуществлять нарезку пазов с переменными по длине трубы геометрическими параметрами (ширина, глубина, крутизна и т.д.).

Электрохимическая обработка осуществляется при покачивании электролита через межэлектродный зазор, образуемый между внутренней поверхностью обрабатываемой детали и рабочей поверхностью катода-инструмента, с подключением детали к положительному, а катода-инструмента к отрицательному полюсу источника питания. Деталь в сборе с технологическими насадками (передней и задней) устанавливается и герметизируется в сквозном и сливном оголовках, на станине станка. При помощи привода подачи установленного на станине станка ЭХО и привода вращения, установленного на суппорте, катод-инструмент, закрепленный на токоподводящей штанге, совершает продольное и вращательное (поворот) движения. Электролит в процессе ЭХО циркулирует по трассе:

бак рабочий – насос – магистраль напорная – коллектор – внутренняя полость токоподводящей штанги – межэлектродный зазор – оголовок сливной – сливная магистраль – промежуточный бак. Из промежуточного бака электролит насосом прокачивается через работающие поочередно пресс-фильтры и сливается обратно в бак.

Для получения на внутренней поверхности статора многозаходных профилированных пазов рабочая часть катода-инструмента имеет сложноконтурную поверхность и изготавливается на уникальном промышленном оборудовании – установке прототипирования. Формообразование всех пазов осуществляется за один проход.

На спроектированной и изготовленной установке для формообразования многозаходных профилированных пазов на внутренней поверхности статора винтовых забойных двигателей для нефтедобывающей промышленности была выпущена опытная партия деталей.

Технические характеристики установки и обрабатываемых деталей

1. Габаритные размеры и масса обрабатываемых деталей:
   - -длина, мм 3000...4000
   - -диаметр наружный, мм 165...245
   - -диаметр внутренний, мм 70...180
   - -масса, кг, не более 2000
2. Сила технологического тока, А, не более 12000
3. Скорость ускоренной подачи инструмента, бесступенчатое регулирование, мм/мин 50...1500
4. Частота вращения инструмента, ускоренная подача, бесступенчатое регулирование, об/мин 0,5...2,6
5. Электролит водный раствор NaCI
6. Максимальное давление электролита в системе, Мпа 2,0
7. Материал детали: сталь легированная 40ХН2МА, термообработанная, твердость НВ 277...341
8. Габаритные размеры установки, м: - длина - 19500; -ширина - 6500; -высота - 3600
9. Установленная мощность оборудования установки ЭХО, кВА - 380
10. Глубина съема (высота зуба), мм до 24
11. Точность обработки, мм: - по профилю зуба ±0,2; - по шагу ±0,15; по длине хода, (суммарная на длине 4м), мм ±0,5

СРАВНЕНИЕ ТРЕХ ПРИНЦИПИАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ХРОМИРОВАНИЯ ДЛИННОМЕРНЫХ И КРУПНОГАБАРИТНЫХ ТЕЛ ВРАЩЕНИЯ

Ким В.Е., Васильевский В.В., Акодус А.Л., Тихомиров А.Н.

ЗАО «ГальваноХром», 195248, г. Санкт-Петербург, Уманский пер., д 71, тел/факс +7(812)336-93-82, e-mail:manager@galvanochrom.ru.

В данном докладе предлагается к рассмотрению сравнение технологических решений при нанесении твердого хромового покрытия на крупногабаритные, длинномерные тела вращения. Сравнение проводится с точки зрения обеспечения оптимальных условий электролиза для получения наиболее качественных покрытий, конструктивных особенностей и производительности оборудования, необходимого для реализации данных технологических решений.

1. Приведены краткие описания технологических решений, рассмотрены основные принципиальные различия.

- Традиционная технология (полное статическое погружение). Технология полного статического погружения является наиболее распространенной, почему и называется традиционной или классической. Может применяться для изделий любого типа и размера, не обязательно тел вращения.
- Протяжная технология (протягивание через ячейку). Протяжная технология хромирования традиционно широко применяется для хромирования длинномерных изделий постоянного сечения. Принципиально технология основана на протягивании детали сквозь ячейку хромирования либо перемещении ячейки относительно детали.
- Полупогружная технология (частичное погружение с вращением). Технология частичного погружения с вращением является способом хромирования длинномерных изделий, преимущественно тел вращения. Технология может применяться и для изделий не являющихся телами вращения, но имеющих выраженную продольную ось и отклонения хромируемой поверхности от среднего размера изделия в поперечном сечении.

2. Рассматривается влияние технологических и конструктивных решений на получаемые основные качественные показатели наносимого покрытия и производительность оборудования.

Рассматриваемые качественные показатели:

- твердость получаемого покрытия;
- равномерность распределения покрытия;
- адгезия покрытия к материалу покрываемой детали

Рассматривается влияние следующих факторов:

- распределения катодной плотности тока по обрабатываемой поверхности;
- газообразования и его распределения ;
- распределения температуры электролита;
- межэлектродного зазора;
- качества электролита в прикатодном пространстве;
- разницы температур электролита и детали;
- активации поверхности перед нанесением покрытия.

3. Рассмотрены конструктивные особенности оборудования, необходимого для реализации описанных технологических решений.

Показана взаимосвязь конструктивных и технологических решений. Основной акцент поставлен на габариты оборудования, мощность источников технологического тока, объемы применяемого электролита, сложность разработки, изготовления и эксплуатации различных конструктивных элементов и узлов.

4. Выводы.

Представленные варианты технологических решений позволяют выполнять хромирование крупногабаритных изделий.

В наибольшей степени для хромирования крупногабаритных тел вращения подходит технология хромирования с вращением и частичным погружением детали в электролит с непрерывной и равномерной подачей свежего электролита в межэлектродный зазор.

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЙ РЕЖИМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА КАК ВОЗМОЖНОСТЬ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ОЛОВА

Киреев С.Ю., Панюшкина Л.И.

Пензенский государственный университет, ул. Красная 40, Пенза, 440026, тел.: (841-2) 368-270, E-mail: pyp@pnzgu.ru

В ряде процессов электрохимической технологии катодного осаждения металлов, электрохимической размерной обработки и др., весьма эффективным оказывается применение импульсного тока [1]. Исследованию механизма влияния данного режима на процесс электроосаждения посвящено большое число работ. Необходимо отметить, что в большинстве случаев реализуется гальваностатический режим электроосаждения, который, по мнению авторов данной работы, имеет ряд существенных недостатков, а именно:

- процессы на поверхности электрода протекают при изменяющемся во времени потенциале. Это приводит к неоднородности покрытия, а в случае электроосаждения сплава – к осаждению слоев различного состава;

- задавая амплитудное значение силы тока в импульсе, исследователь заведомо ограничивает скорость процесса. Причем при больших значениях силы тока в импульсе потенциал электрода изменяется значительно и выходит за диапазон значений, при которых возможен разряд ионов металла.

Применение потенциостатического импульсного электролиза позволяет устранить данные недостатки и вести процесс при максимально возможной плотности тока в данный момент времени для данного раствора и состояния поверхности электрода. Таким образом, предполагаем, что использование данного режима импульсного электролиза позволит увеличить скорость осаждения покрытий и их однородность.[3]

Для подтверждения данного предположения авторами исследован процесс электроосаждения олова из кислого лактатного электролита, который готовили следующим образом: в дистиллированной воде растворяли 15 г/л пятиводного хлорида олова (в пересчете на металл) и 150 мл молочной кислоты (80%) при температуре 17-25 ºС с выдержкой 24 часа для образования лактатного комплекса олова [2]. Осаждение проводили при использовании импульсного тока прямоугольной формы различной амплитуды потенциала в импульсах (рис. 1) и температуре электролита 20-25 ºС с использованием графитовых анодов.

Выход по току олова при изменении от - 480 до - 530 mV линейно

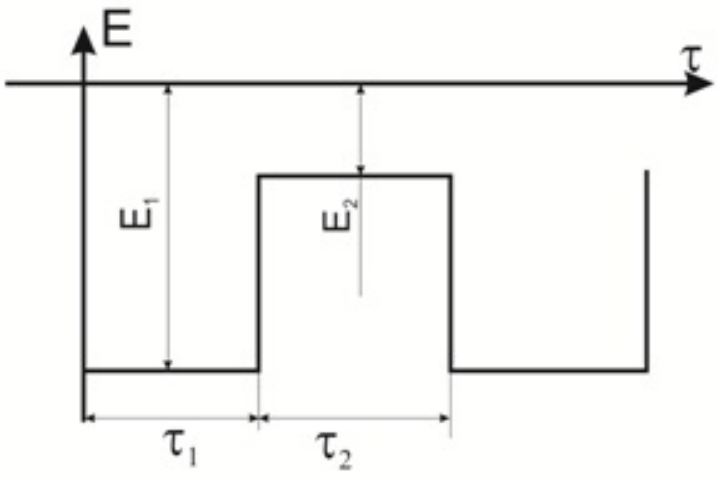


Рис. 1. *Форма импульсного поляризующего тока, применяемая в процессе*

возрастает с 23 до 80%, а для значений E_2 от - 530 до - 610 mV остается почти неизменным (79-82%). При этом скорость процесса так же растет, достигая своего максимума (89,1 мкм/час) при значении E_2 = - 550 mV.

Исследование влияния длительностей первого и второго импульсов на катодный выход по току, скорость осаждения и качество покрытий оловом позволило установить оптимальные значения τ_1 и τ_2.

На основании проведенных исследований для осаждения мелкокристаллических светлых и равномерных покрытий оловом из предложенного в [2] электролита можно рекомендовать следующий потенциостатический режим импульсного электролиза: E_1 = -1000 mV, E_2 = -550 mV (потенциалы приведены относительно хлорсеребряного электрода), τ_1 = 0,25с, τ_2 = 0,15-0,2 с. Скорость осаждения при указанном режиме составляет 89,1 мкм/ч, выход по току – 68,25%. Аналогичный электролит на постоянном токе обеспечивает скорость осаждения 13-22 мкм/ч [2].

Таким образом, применение потенциостатического режима импульсного электролиза позволяет значительно интенсифицировать процесс электроосаждения олова, что имеет явные экономические преимущества.

Литература

1. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. – Киев: Наук. думка, 1989. – 168 с.

2. Перелыгин Ю.П., Киреев С.Ю., Киреев А.Ю. Способ нанесения гальванического покрытия оловом // Патент РФ, №2341592. 2008. Бюлл. №35.

3. С.Ю. Киреев, С.Н. Киреева, Д.Ю. Власов, Л.И. Панюшкина. Потенциостатический режим импульсного электролиза как возможность интенсификации процесса электроосаждения цинка// Защитные и специальные покрытия, обработка поверхности в машиностроении и приборостроении, Пенза, 2012г.

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ, ЗАЩИЩЕННОЙ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ФОСФАТНЫМИ ПЛЕНКАМИ

Коновалова В.С.[1], Румянцева К.Е.[1], Румянцева В.Е.[2]

[1] Ивановский государственный химико-технологический университет 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7. Тел: 89109970268 e-mail: kotprotiv@yandex.ru

[2] Ивановский государственный архитектурно-строительный университет 153037, г. Иваново, ул. 8 Марта, 20.

Коррозия стальной арматуры железобетонов усиливается при поступлении к ее поверхности агрессивных частиц (в частности, хлорид-ионов) [1]. Фосфатные пленки механически препятствуют воздействию коррозионной среды на сталь. При нарушении сплошности защитного покрытия возникают очаги местной коррозии. Модификаторы, вводимые в состав растворов фосфатирования, улучшают антикоррозионные свойства покрытий, снижают вероятность их растрескивания под действием внутренних напряжений [2]. Электрохимические исследования проводились по стандартным методикам на установке ПИ-50-1. Потенциалы (рис. 1 – 3) приведены относительно насыщенного хлор-серебряного электрода. Изучено влияние среды на коррозионное поведение стальной арматуры.

У незащищенных образцов изменение потенциала начинается уже на 14-15 сутки нахождения их в коррозионной среде, а по истечение 150 суток потенциал превышает - 440 мВ. Стальная арматура, защищенная модифицированными фосфатными пленками, сохраняет потенциал на уровне - 320 мВ в течение 50 суток. Защитные свойства покрытия сохраняются. Дальнейшее смещение потенциала в отрицательную сторону обусловлено образованием первых очагов коррозии под влиянием проникающих к стали хлорид-ионов.

Литература

1. Алексеев С. Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Стройиздат, 1968. - 232 с.

2. Коновалова В.С., Румянцева К.Е., Румянцева В.Е. К вопросу о защите стальной арматуры // Материалы IV Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес, 2012. с.15

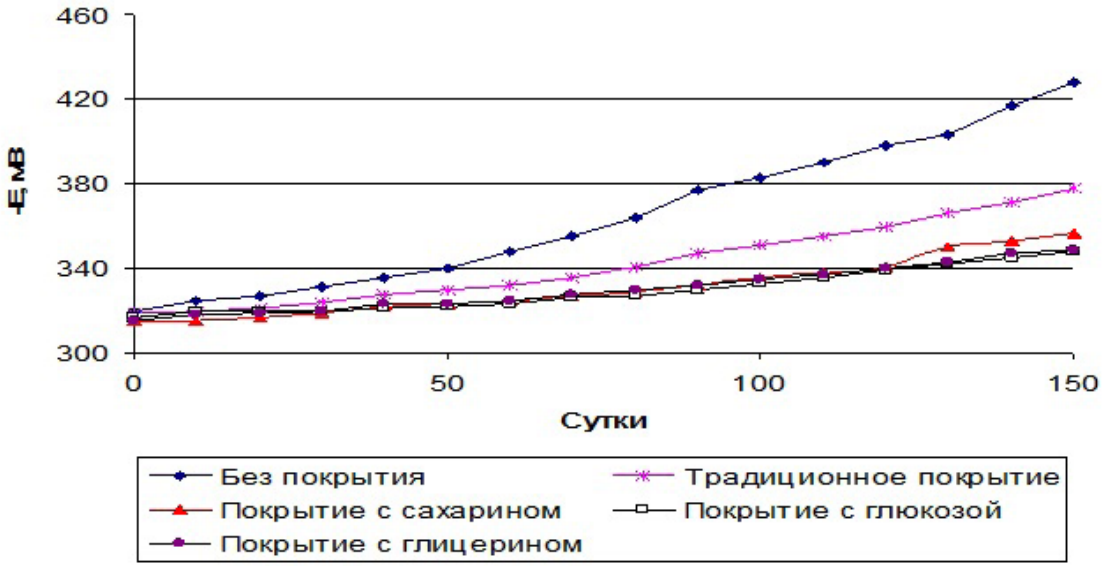


Рис. 1. *Значение потенциала стальной арматуры в пресной воде*

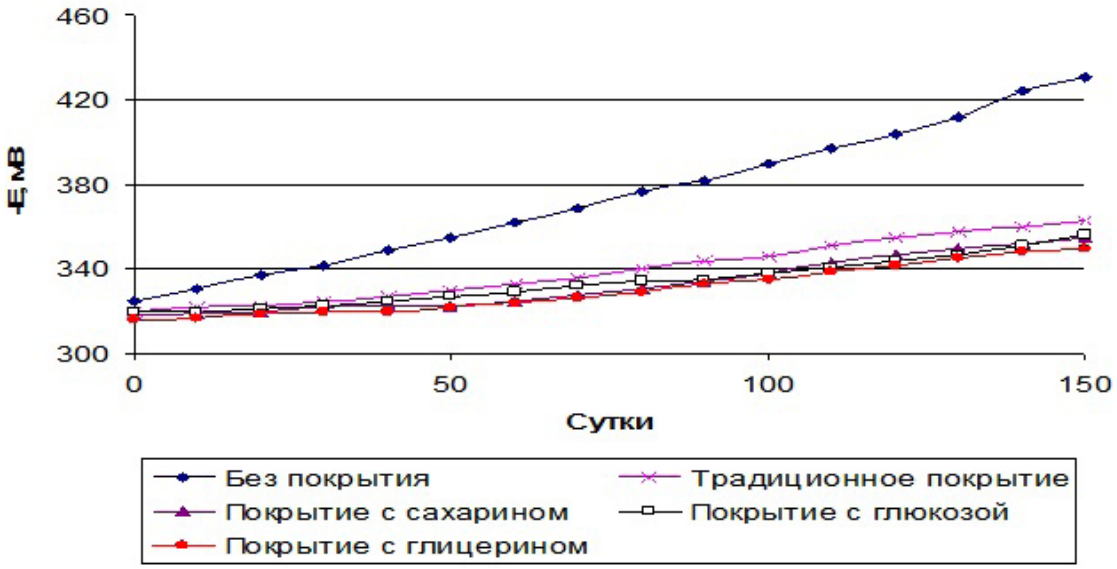


Рис. 2. *Значение потенциала стальной арматуры в 0,001% растворе HCl*

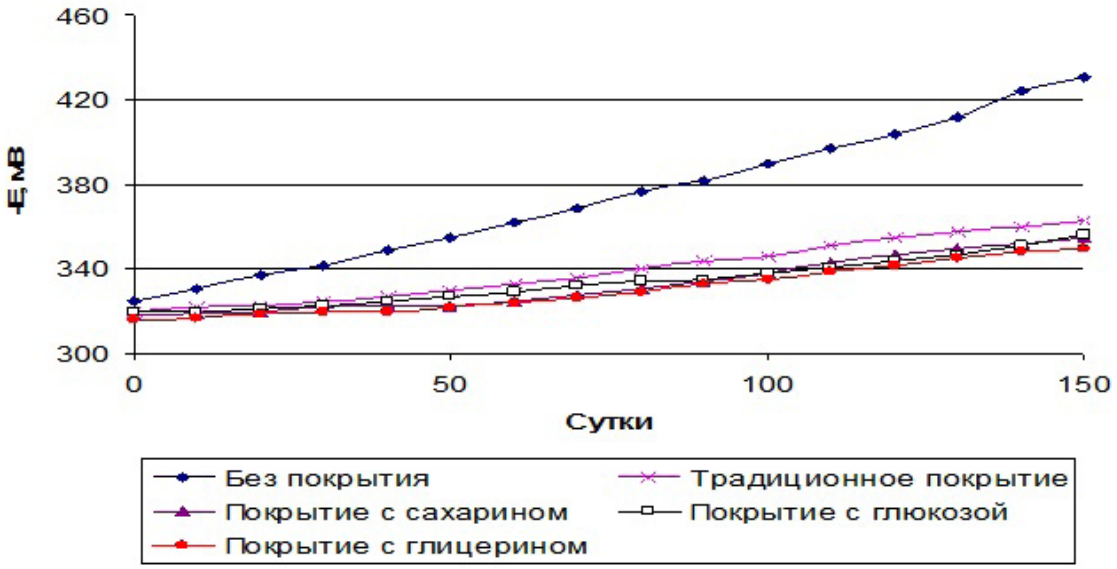


Рис. 2. *Значение потенциала стальной арматуры в 0,001% растворе HCl*

ХИМИКО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАВОДОРАЖИВАНИЯ ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ CO-RE-B

Крутских В.М., Ляхов Б.Ф., Алиев А.Д., Гамбург Ю.Д.,
Дровосеков А.Б.

Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина,
119071, Москва, Ленинский просп., 31, Россия,
тел.: (495)955-46-63, e-mail: drovosekov_andr@mail.ru

Исследовано влияние добавок перрената калия к пирофосфатному раствору химико-каталитического осаждения сплава Co-B на состав образующихся покрытий Co-Re-B и включение в них водорода.

Состав раствора (М) и условия химико-каталитического осаждения покрытий Co-Re-B следующие: $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,1; $KReO_4$ – 0,001 – 0,012; $K_4P_2O_7$ – 0,3; диметиламиноборан (ДМАБ) – 0,05 – 0,07; pH 10; температура 75 ºС; соотношение площади покрываемой поверхности ($дм^2$) к объему раствора (л) (S/V) составляло 1.

Установлено, что добавление к пирофосфатному раствору перрената калия в количестве от 1 до 12 мМ способствует увеличению содержания рения в покрытиях Co-Re-B от 2 до 34 ат.%. Наиболее резкий рост содержания рения в покрытиях (до 24 ат.%) наблюдается в области малых концентраций перрената калия (1 – 4 мМ). Повышение концетрации в растворе восстановителя - ДМАБ от 0,05 до 0,07 М способствует незначительному (в пределах 1-2 ат.%) снижению содержания рения в сплаве. Содержание бора в покрытиях Co-Re-B почти не зависит от содержания в них рения и составляет всего несколько десятых долей процента, то есть обнаруживается практически как примесь.

Зависимость содержания в покрытиях Co-Re-B водорода от концентрации перрената калия в растворе носит сложный характер и зависит не от состава сплава, но от концентрации ДМАБ и $KReO_4$. Так, при концентрации ДМАБ в растворе 0,05 и 0,06 М зависимость имеет вулканообразный характер с максимумом содержания водорода в покрытиях 2,0 – 2,1 $см^3/г$ при концентрации перрената калия 2 – 3 мМ. Минимальное количество водорода (1,1 $см^3/г$) содержат покрытия, осажденные при концентрации перрената калия в растворе 6 мМ (концентрация ДМАБ 0,05 М). В покрытиях Co-Re-B, полученных при концентрации ДМАБ в растворе 0,07 М, содержание водорода постепенно снижается от 1,8 до 1,2 $см^3/г$ при увеличении концентрации перрената калия от 1 до 8 мМ.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОВЫШЕННОЙ ИЗНОСОСТОЙКОСТЬЮ

Кулаков В.Ю., Литовка Ю.В., Столяров Р.А.

Тамбовский государственный технический университет, 392000, Россия, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106, кафедра «Системы автоматизированного проектирования»
e-mail: kulakov89@gmail.com

Высокие механические свойства, хорошая коррозийная стойкость и удовлетворительная электропроводность палладия обеспечили ему широкое применение в электротехнической промышленности для покрытия контактов электронной аппаратуры.

Износостойкость палладиевых покрытий в 15÷20 раз выше, чем серебряных. Пористость при толщинах > 5 мкм практически равна нулю. Электропроводность в 7 раз ниже, чем серебряных покрытий, однако она не меняется даже при длительном нагревании до 300°С. К недостаткам палладиевых покрытий можно отнести микротрещиноватость – внутренние напряжения в них могут достигать 7000 кгс/см^2. Кроме того, водород, адсорбируемый покрытием палладия, ухудшает прочность сцепления с металлом подложки. Таким образом, актуальной является задача улучшения качества палладиевых покрытий. Один из таких способов – нанесение наномодифицированных палладиевых гальванических покрытий.

В качестве нанодобавки использовался углеродный наноматериал «Таунит», произведенный компанией ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов), представляющий собой одномерные наномасштабные нитевидные образования в виде сыпучего порошка черного цвета. Корректировка технологического процесса в случае использования нанодобавок заключалась в добавлении в электролит палладирования углеродного наноматериалла «Таунит» в концентрации 45÷70 мг/л и последующей обработке полученной смеси в ультразвуковой установке в течение 10 минут непосредственно перед процессом электрохимического осаждения палладия. Электроосаждение осуществлялось по традиционной технологии при температуре 25°С и катодной плотности тока 0.2÷0.08 А/дм^2. В ходе экспериментов было получено 4 партии образцов. При этом одна из них с помощью чистого электролита палладирования, остальные с помощью наномодифицированного электролита палладирования с различными концентрациями нанодобавки (45 мг/л, 60 мг/л и 70 мг/л соответственно).

С целью определения износостойкости полученного гальванического покрытия все партии исследовались на специализированной уста-

новке, где они подвергались износу щеткой, совершающей возвратно-поступательные движения по поверхности покрытия. Исследование образцов каждой партии осуществлялась в течение 1 мин., 5 мин. и 10 мин. Далее полученные образцы исследовались на шероховатость с целью косвенного определения износостойкости.

Измерение шероховатости участка поверхности износа производилось на профилометре Veeco NT 9080. Для каждого образца были получены значения высоты неровностей поверхности R_z по десяти точкам и среднеквадратической шероховатости поверхности R_q. Усредненные результаты измерений для каждой из партий представлены в таблице 1.

Табл. 1. Шероховатость поверхности

	R_z, нм			R_q, нм		
	1 мин.	5 мин.	10 мин.	1 мин.	5 мин.	10 мин.
без Таунита	1340	1420	1350	190	211	183
45 мг/л	1380	1180	912	181	181	142
60 мг/л	1190	1230	1090	184	207	146
70 мг/л	1250	1460	1120	191	200	166

Из результатов измерений шероховатости видно, что средние значения R_z и R_q наномодифицированных палладиевых покрытий меньше, чем соответствующие значения чистых палладиевых покрытий. При этом наилучшие результаты получены на наномодифицированных палладиевых покрытиях с концентрацией Таунита 45 мг/л. Так, среднее значение R_z уменьшилось на 18%, а R_q на 16%. Из уменьшившейся шероховатости можно сделать выводы о том, что контакт будет более долговечным за счет менее интенсивного взаимного истирания контактирующих проверхностей, а также уменьшится его переходное электрическое сопротивление за счет большей площади контакта.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЛАТУНИРОВАНИЕ СТАЛИ В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

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

Белорусский государственный технологический университет, 220050, Республика Беларусь, Минск, ул. Свердлова, 13а, тел.:(37517)-227-72-50; september@tut.by

Латунные покрытия применяются в качестве промежуточного слоя для лучшего сцепления стали с резиной перед гуммированием. Наибольшая прочность сцепления достигается при работе с латунным покрытием, содержащим 68–73 масс.% меди. Толщина латунных покрытий, применяемых при опрессовке изделий резиной, не превышает 3–5 мкм. Современным методом совершенствования процессов электролитического получения меди и ее сплавов наряду с оптимизацией составов электролитов и применением нестационарных токовых режимов является электроосаждение в ультразвуковом (УЗ) поле.

Целью работы было изучение влияния параметров ультразвукового поля на процесс электрохимического осаждения сплава медь–цинк из глицератного электролита.

Получение латунных покрытий проводили из глицератногощелочного (pH= 14) электролита следующего состава, г/дм^3: $CuSO_4 5H_2O$ – 30, $ZnSO_4 7H_2O$ – 15, $C_3H_8O_3$ – 60,NaOH – 150, аммиак (25% масс.) – 5,0–7,0, аминосодержащая стабилизирующая добавка – 0,05–0,10. В качестве катода использовали пластины, изготовленные из стали марки Ст3, анода –латунь марки Л73. Предварительная подготовка образцов проводилась согласно ГОСТ 9.305-84 для стальных деталей перед латунированием. Исследования проводили в ультразвуковой гальванической ванне с донным расположением ультразвуковых излучателей.

По результатам анализа данных, полученных при тестировании электролита в ячейке Хулла, установлено, что в стационарных условиях мелкокристаллические гладкие полублестящие осадки,содержащие 65–73% масс.меди, получаются при плотностях тока 1,5–2,0 А/дм^2. В УЗ поле с частотой 22 кГц и мощностью 1 Вт/см^2 ход зависимостей ВТ-i при электролизе принципиально не изменяется, по сравнению с аналогичными кривыми, полученными в стационарных условиях, однако катодные выходы по току увеличиваются на 20–30%. Это можно объяснить тем, что при воздействии УЗ поля на электрохимический процесс наблюдается существенное уменьшение поляризации катода, что обусловлено снижением концентрационной поляризации (на 40–200 мВ), а также активированием поверхности и перераспределением поверхностно-активных

веществ, разряжаю¬щихся комплексов и лигандов. Последнее предположение подтверждается существенным улучшением распределения сплава на поверхности электрода в процессе УЗ латунирования. Кроме того при повышении катодной плотности тока от 2 до 12А/дм^2 относительное содержание меди в сплаве уменьшается от 85 до 70% масс. При этом покрытие меняет цвет от насыщенного розового (при i = 2,5 А/дм^2) до бело-розового (при i = 7,5 А/дм^2). Желтая латунь была получена в интервале катодных плотностей тока 7,5–10,0 А/дм^2. Установлено, что при повышении катодной плотности тока более 12А/дм^2 резко уменьшается ВТ сплава и увеличивается поляризация катода.

При увеличении мощности УЗ поля от 0,45 до 1,70 Вт/см^2 наблюдается экстремальная зависимость катодных выходов по току меди и цинка, что соответствует изменению катодного потенциала и, соответственно, содержанию компонентов в сплаве. Экстремум на кривых соответствует мощности 1,1–1,21 Вт/см^2, что является пределом докавитационного периода. При проведении электролиза в докавитационном режиме повышение мощности УЗ поля от 0,45 до 1,0 Вт/см^2 способствует снижению потенциала разряда меди в большей степени, чем цинка. Соответственно, выход по току меди увеличивается. Дальнейшее увеличение мощности УЗ поля до 1,2 Вт/см^2 (кавитационный режим) приводит к снижению выхода по току меди, и, соответственно, увеличению выхода по току цинка.

Изменением состава сплавов, полученных в процессе латунирования при наложении УЗ поля, можно объяснить изменение плотности сплава и микротвердости покрытия, которые также имеют экстремальную зависимость при увеличении мощности УЗ поля от от 0,45 до 1,70 Вт/см^2. Установлено, что при плотности тока 7,5 А/дм^2 в УЗ поле мощностью 1,12 Вт/см^2 на катоде формируются осадки, содержащие 65 масс.% меди. Плотность полученных сплавов составляет 8,4 г/см^3, микротвердость – 265 кгс/мм^2.

Проведенные исследования показали, что проведение процесса латунирования из глицератныхэлектролитов с добавкой аминосодержащих ПАВ в УЗ поле мощностью 1,0–1,2 Вт/см^2 позволяет в 3–5 раза интенсифицировать процесс латунирования по сравнению со стационарными условиями и получать качественные покрытия, обладающих хорошими адгезионными свойствами к резине, при плотностях тока 7,5–10,0 А/дм^2.

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ЗАЗЕМЛИТЕЛЕЙ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Лазаренко А.С., Савельева Е.А., Должников В.А.

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

Одним из методов комплексной защиты подземных трубопроводов от коррозии является катодная защита. Рост протяженности подземных коммуникаций, моральное и физическое старение оборудования, применяемого в установках электрохимической катодной защиты обуславливают расширение производства оборудования и материалов, применяемых для этих целей. Огромный интерес представляет импульсная катодная защита, которая позволяет замедлить наводораживание защищаемой трубы, значительно уменьшить потребление энергии и массу анодного заземлителя. Подобная защита достаточно широко используется иностранными компаниями. Одним из элементов КЗ является анодный заземлитель. В качестве материалов анодных заземлителей большое распространение получили: стальной и чугунный металлом, графит [1-3]. Новые высоколегированные малорасходуемые материалы, имеют значительный срок службы, и исследования по их коррозионной стойкости при постоянной и импульсной поляризации в различных коррозионных средах и при различных температурах, являются актуальными.

Целью данной работы явилось изучение скорости анодного растворения новых малорасходуемых материалов анодных заземлителей в растворах хлорида натрия и водопроводной воде при различных плотностях тока в сравнении с ранее известными материалами.

В качестве электродов использовались сталь - 3, высокопрочный чугун с шаровидным графитом ВЧШГ(изготовитель ОАО Липецкий металлургический завод “Свободный Сокол”), две марки ферросилидов с различным содержанием легирующих элементов («Гангут» и «Химсервис»), электропроводный эластомер, титан, покрытый оксидами переходных металлов. Проводилась длительная гальваностатическая анодная поляризация плотностями тока от 1 до 10 мА/см^2 при температурах от 5 до 50ºС. Поляризация анодных материалов импульсным током осуществлялась двумя различными режимами: плотность тока в импульсе и время импульса были одинаковыми, изменялось время паузы.

Электроды взвешивались до и после опыта, по разности массы электродов до и после опытов определялась скорость анодного растворения

исследуемых материалов в г/см^2*ч.

Проведенные исследования показали:

- при рабочей плотности тока 1мА/см^2 модифицированный титан и «Гангут» в широком диапазоне плотностей тока и температур является наиболее устойчивыми к анодному растворению в сравнению с чугуном и сталью.

- при импульсной поляризации «Гангута», чугуна и стали скорость растворения материалов снижается на два порядка.

- модифицированный титан в исследованных условиях не показал изменений массы.

Литература

1. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии: учебник/ И.В. Семенова, Г.М.Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: Физмат, 2006. – 351с.

2. Петухов В.С. Анализ существующих методов катодной защиты нефтегазовых сооружений/ В.С. Петухов, И.Я. Мерициди, Л. Сцетив//Интеграл. – 2007. – Т.37. №5. – с.16– 17.

3. http://ru-patent.info/21/70-74/2172887.html

ПРАКТИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ОРГАНИЗАЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ЦЕХОВ ГАЛЬВАНОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ И ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

Мазур В.А.

ООО Предприятие «РАДАН»; 190103, г. Санкт-Петербург ул. 8-я Красно-армейская, 20а, лит. А; тел. (812) 251-4917; тел./факс (812) 251-1348; URL: www.radan.su; E-mail: info@radan.su; radan2000@mail.ru

Цехи гальванохимических покрытий и обработки поверхности являются одним из основных источников загрязнения окружающей природной среды. Ежегодное повышение стоимости энергоносителей и платы за сброс загрязнений приводит к увеличению себестоимости выпускаемой продукции и является существенной затратной составляющей в бюджете предприятия. Только комплексная реконструкция гальванического производства и очистных сооружений позволяет максимально учесть вопросы экономии энергоресурсов и минимизировать затраты на очистные сооружения.

Проекты на технологию гальванического производства и очистных сооружений нельзя рассматривать в отдельности. Иначе получится абсурдная ситуация, когда будут сэкономлены средства на гальванических линиях и резко увеличатся капитальные и эксплуатационные затраты на очистку стоков. Чтобы найти золотую середину необходимо обязательно выполнять предварительные расчеты различных вариантов компоновки линий с целью снижения количества и класса опасности образующихся отходов на ОС с определением эффективности очисти стоков.

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

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

К такому оборудованию относятся кристаллизаторы, непрерывно удаляющие карбонаты из цианистых электролитов, фильтровальные установки для непрерывного удаления взвешенных веществ из электролитов, сепараторы для удаления масложиропродуктов из ванн химического обезжиривания, ванны или секции селективной очистки от примесей и т.п. Для приготовления и корректировки технологических

растворов необходимо предусматривать оборудование, обеспечивающее удобство загрузки химикатов и их растворения (емкости с подогревом, эл.мешалками, насосами для перекачки и насосами-дозаторами для корректировки растворов).

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

Для очистки вентиляционных выбросов лучше использовать скруббе-ры, которые просты и эффективны в эксплуатации (степень очистки 90-99%). Загрязненная вода со скрубберов направляется на очистные сооружения. Использование вентиляционных испарителей позволяет исключить сброс на очистные сооружения промывные воды после хромирования.

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

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

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

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

На очистных сооружениях предусматривается оборудование из со-

временных полимерных материалов, таких как полипропилен, полиэтилен, поливинилхлорид, стеклопластик.

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

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

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

При наличии разнообразных методов и приемов очистки сточных вод, позволяющих решать экологические проблемы, необходимо рассматривать их индивидуально для каждого гальванохимического производства. Но главное одно – технология, экология и экономика должны рассматриваться совместно, т.к. они взаимосвязаны. Необходимо понимать всю серьезность и ответственность принятия решений при выполнении реконструкции и модернизации гальванохимического производства, поскольку все дальнейшие затраты на деятельность цеха, на решение экологических вопросов, возможность организации локальных систем очистки или замкнутых схем водопотребления напрямую зависят от того, насколько правильно спроектировано производство, верно рассчитаны и скомпонованы гальванохимические линии. А это и есть гарантия ввода в эксплуатацию современного производства с заданными параметрами.

О ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МНОГОСТУПЕНЧАТЫХ КАСКАДНЫХ ПРОМЫВОК

Мамаев В.И., Шишкина С.В.

ФГОУ ВПО «Вятский государственный университет»
Россия, 610000, г. Киров, ул. Московская, 36, каф. ТЭП,
тел. 8(8332) 32-14-86, E-mail: vgu_tep@mail.ru

При проектировании гальванических линий и разработке технологических процессов нанесения гальванохимических покрытий нередко встаёт вопрос о целесообразности использования многоступенчатых промывок. С целью снижения расхода воды и потерь химикатов в литературе [1] встречаются рекомендации по установке не только двух- и трёх-, но даже четырёх- и пятиступенчатых промывок, использование которых рассматривается как путь к созданию бессточных гальванохимических технологий.

С целью изучения целесообразности применения многоступен-чатых промывок нами были проведены комплексные балансовые расчёты движения тяжёлых металлов, начиная от склада анодов и химикатов и заканчивая работой очистных сооружений. В таблице 1 приведены результаты балансовых расчётов по потерям никеля для линии никелирования с производительностью 20000 м^2/год. Толщина никелевого покрытия 18 мкм. Концентрация солей никеля в электролите никелирования (в пересчёте на металл) составляет 70 г/л.

Таблица 1. Структура расхода никеля

Расход никеля	Всего	
	кг	%
Унос в промывные воды (норматив - 0,2 л/м^2)	280	46,0
Потери при фильтрации и чистке ванн (норматив – 0,065 мл/м^2)	91	15,0
Покрытие контактных крючков - (поверхность крючков = 5%)	160	26,5
Снятие бракованных покрытий (брак - 0,5%)	16	2,7
Сверхнормативная внеплановая смена электролита, проливы и др.	60	9,8
Суммарные потери:	607	100

Потери при фильтрации и чистке ванны включают: потери при промывке фильтровальных чехлов и картриджей или при их замене; потери при промывке анодных чехлов, потери электролита, остающегося на дне ванны после его слива для чистки ванны; потери закристаллизованного электролита на стенках ванны и бортовых отсосах при промывке ванны; потери при химической и селективной очистке электролита; потери при взятии пробы для химического анализа; потери при смене активирован-

ного угля при очистке электролита от органических примесей; утечки электролита через сальники насосов.

Из таблицы 1 видно, что потери никеля при проведении операции промывки составляют только 46 % от суммарных потерь никеля в данном технологическом процессе. Значительная доля потерь никеля, связанная с фильтрацией электролита и его очисткой, при современном уровне технологии, в конечном счёте, попадает в сточные воды и на очистные сооружения. Таким образом, полученные результаты показывают, что даже при 100% извлечении никеля из промывных вод, невозможно решить проблему создания бессточных технологий, а идея полной рекуперации металла из промывных вод оказывается бессмысленной и экономически невыгодной.

В таблице 2 и на рисунке 1 представлены результаты расчётов эффективности различных схем многоступенчатых промывок.

Таблица 2

Число ступеней промывки	1	2	3	4	5	6
Расход воды на 1 м^2 поверхности детали, л	1400	16	3,8	1,8	1,2	0,8
Концентрация никеля в промывной воде, г/л	0,01	0,8	3,6	7,7	12	16

Видно, что значительное снижение расхода воды дает только вторая и, в меньшей степени, третья ступень промывки.

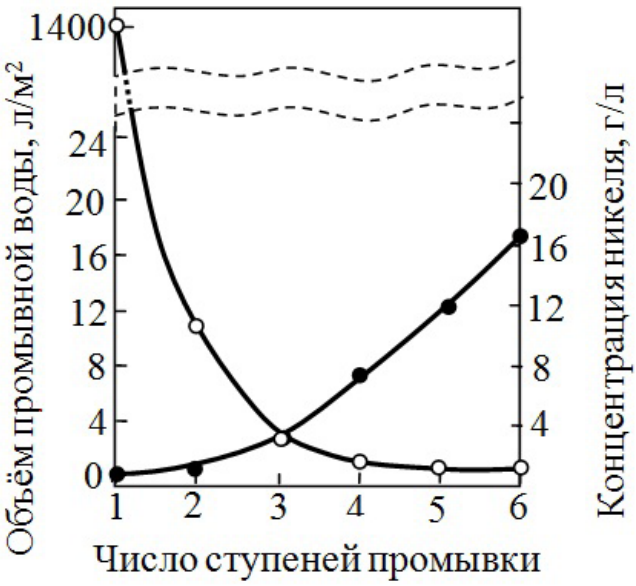


Рис.1 *Эффективность многоступенчатых схем промывок*

Существенное увеличение концентрации никеля в промывной воде происходит с увеличением числа ступеней промывок более трёх.

В целом анализ полученных результатов показывает, что увеличение числа ступеней промывок более трёх может оказаться целесообразным только с целью концентрирования промывных вод для облегчения рекуперации дорогостоящего никеля.

Литература

1. Виноградов С.С. Промывные операции в гальваническом производстве. - М.: Глобус, 2007. – 157с.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР ИЗ СУЛЬФАТНО-МАЛОНАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Орлова А.А., Цупак Т.Е.

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

Процесс электроосаждения никеля и композиций на его основе, в частности сплавов никеля с фосфором, продолжают оставаться одними из основных в гальванотехнике, несмотря на ряд недостатков. Прежде всего-это низкая скорость нанесения покрытия при высокой концентрации солей никеля в растворе. Одним из факторов, определяющих скорость осаждения никеля и композиций на его основе является нестабильность pH электролита. Для стабилизации электролитов в их состав вводят различные буфирирующие добавки.

В настоящей работе были изучены физико-химические свойства покрытий сплавом никель-фосфор, полученных из сульфатно-малонатно-хлоридного электролита. Исследование влияния состава электролита и условий электролиза на процесс электроосаждения сплава никель-фосфор проводили при t 50ºС из растворов следующих составов: $CH_2(COOH)_2$ 0,1-0,4 М, $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ 0,025-0,1 М, HCl 0.05 М, $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 0,5 М, pH 2,0-3,5; для улучшения внешнего вида осадков сплава вводили лаурилсульфат натрия и сахарин; катодная плотность тока варьировали от 2 до 10 А/дм^2; покрытия никель-фосфор осаждали на медь марки М-1; толщина исследуемых покрытий составляла 10 мкм, а также на сталь марки Ст 08 кп; толщина составляла 24 мкм. Из всех электролитов при $i_к$ от 2 до 10 А/дм^2 получались компактные, блестящие осадки с хорошей адгезией к медной основе, однако при $i_к$ 7;10 А/дм^2 осадки с небольшим подгаром по контуру.

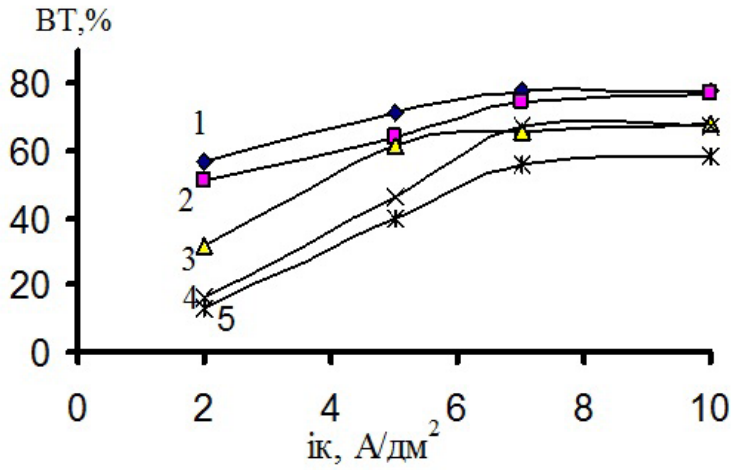


Рис.1. *Зависимость ВТ сплава никель-фосфор от катодной плотности тока, ік,А/дм^2. С(mal),моль/л: 1-0,1; 2-0,15; 3-0,2; 4-0,3; 5-0,4*

Содержание фосфора в сплаве изменялось от 1,4 до 18,1 масс.% , ВТ возрастал от 7 до 84% в зависимости от pH раствора, концентрации гипофосфита натрия, малоновой кислоты и катодной плотности тока. Повышение содержания

фосфора в катодном осадке достигается снижением катодной плотности тока и pH раствора, а также увеличением концентрации гипофосфита натрия и малоновой кислоты. Повышение катодной плотности и pH раствора, а также понижение концентрации гипофосфита натрия и малоновой кислоты (в большей степени) способствует увеличению ВТ сплава никель-фосфор (рис.1).

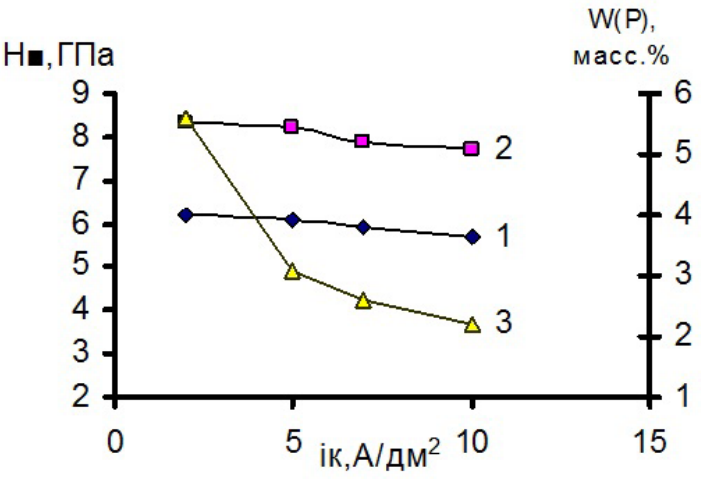


Рис.2. *Зависимость микротвердости сплава и содержания фосфора в сплаве от iк,А/дм²:*
1-микротвердость до т/о, ГПа;
2-после т/о, ГПа;
3-состав сплава, масс.%

Исходя из приведенных исследований, был выбран состав электролита для дальнейшего изучения свойств покрытий, полученных из сульфатно-малонатно-хлоридного электролита.

Микротвердость свежеосажденного сплава никель-фосфор находится в интервале значений от 5,7 до 6,2 ГПа до термообработки и от 7,7 до 8,3 ГПа после термообработки при 400°С в течение 1 часа. При этом с ростом катодной плотности тока микротвердость сплава уменьшается, вследствие уменьшения содержания фосфора в катодном осадке (рис.2, кривая 3).

Пористость сплава никель-фосфор определяли с помощью реактива Уокера до и после термической обработки, при этом покрытия осаждали на сталь. При $i_к$ 7;10 А/дм² пористость можно выразить как 1 пора на 5 см². После термообработки поры отсутствуют.

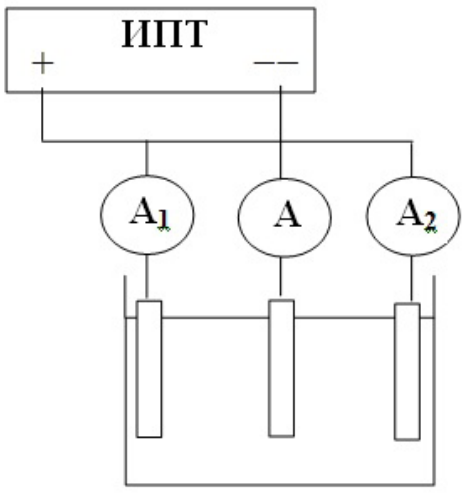
О ПРИЧИНАХ СНИЖЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ ЦИНКА В ЦИНКАТНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СТАЛЬНЫХ АНОДОВ

Н.И. Останин, В.М. Рудой, А.С. Плотников

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 процессе эксплуатации щелочных цинкатных электролитов наблюдается заметное увеличение концентрации цинка в растворе. Это является следствием того, что анодный выход по току цинка практически равен 100%, а катодный выход по току составляет 50-80%. В качестве технического решения проблемы применяется замена части растворимых цинковых анодов на нерастворимые в щелочном электролите стальные аноды. При этом предполагается, что за счет уменьшения токовой нагрузки на цинковых анодах происходит постепенное снижение концентрации ионов цинка в электролите, а на стальных анодах протекает реакция выделения кислорода.

В работе приведены результаты эксперимента по распределению тока между стальным и цинковым анодами. Исследования проводили в цинкатном электролите с добавкой Импульс-Ц2. В качестве катода использовали стальную пластину. Анодами служили стальная пластинка площадью 0,225 дм^2 и спираль из цинковой проволоки, имеющая площадь 0,35 дм^2. Величину тока в цепи рассчитывали, принимая анодную плотность тока равной 2,35 А/дм^2. Общий ток фиксировали с помощью вольтамперметра М2051 (А). Кроме этого, мультиметрами APPA 109N (А1 и А2) измеряли ток в цепи каждого анода. Схема установки приведена на рисунке.



В таблице сведены результаты измерений величины тока и потенциалов под током (E^i) стального и цинкового анодов. В случае использования предварительно протравленных в соляной кислоте анодов (опыт 1) фактически, весь ток идет через цинковый анод. Он работает при повышенной, по сравнению с расчетной, плотности тока. Тогда как доля тока, приходящаяся на стальной анод, незначительна. Отрицательное значение тока указывает на протекание на стальном электроде катодной реакции. Интенсивного выделения газа ни на цинке, ни на стали не на-

блюдалось. Исходя из величины электродного потенциала, можно сделать вывод, что если цинковый анод находится в активном состоянии, то при анодной поляризации происходит его растворение. На стальном электроде при потенциале -0,42 В невозможно выделение кислорода.

Таблица 2. Результаты опытов по измерению распределения тока между анодами

Измеряемая величина	Опыт 1	Опыт 2	Рассчитанное значение
I_{Zn}, А	1,34	0,81	0,82
I_{Fe}, А	-0,003	0,54	0,53
E^i_{Zn}, В (н.в.э.)	-1,12	+0,68	
E^i_{Fe}, В (н.в.э.)	-0,42	+0,96	

После частичной пассивации цинкового анода (опыт 2) потенциалы анодов становятся положительными. При этих потенциалах возможны процессы окисления гидроксид ионов в щелочной среде с образованием молекул кислорода. Это подтверждает интенсивное выделение кислорода на стальном аноде и образование пузырьков кислорода на запассивированной поверхности цинкового анода. Величины токов, протекающих через цинковый и стальной аноды, делились пропорционально площади электродов, что совпадает с измеренными значениями.

На основании полученных результатов можно заключить, что при завешивании стальных анодов совместно с цинковыми, в начальный момент времени происходит увеличение плотности тока на цинковых анодах, что приводит к частичной пассивации последних и, как следствие, к существенному уменьшению скорости растворения цинка.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА Cr-W

Павлов Л.Н, Ветлугин Н.А., Кудрявцев В.Н.

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

Исследованию электролитов на основе трехвалентного хрома посвящено значительное количество работ [1]. Также неплохо изучены условия получения и свойства электролитических сплавов Fe-Cr, Ni-Cr и Cr-Mo из кислых электролитов, содержащих хром в виде трёхвалентных соединений, а также сплавов вольфрама с металлами группы железа (Ni-W, Fe-W, Co-W), осаждаемых из щелочных аммиачно-цитратных электролитов [2]. Все эти сплавы обладают лучшими свойствами, чем свойства покрытий индивидуальными металлами. Авторы работ [3,4] утверждают, что при введении в хромовое покрытие даже незначительного количества молибдена (0,5-2%), удается получить сплав, обладающий высокими механическими свойствами, химической стойкостью и тугоплавкостью. В то же время о таком сплаве, как Cr-W, который может обладать, по крайней мере, не менее ценными физико-химическими и коррозионными свойствами, никаких сведений в литературе нет.

Целью работы была попытка разработать электролит для электроосаждения удовлетворительного качества покрытий сплавом Cr-W и исследовать их механические свойства и коррозионную стойкость.

Исследование большого количества водных электролитов «трёхвалентного» хромирования с различными солями вольфрама не увенчались успехом. Получить покрытия сплавом Cr-W не удалось.

В литературе также встречались сведения о неводных электролитах на основе трехвалентного хрома, где говорилось о возможности осаждения хрома с высоким выходом по току (до 40%) при использовании в качестве растворителей формамида, N-метилформамида, диметилацетамида, диметилформамида, ацетамида, этиленгликоля, глицерина, 2-этоксиэтанола, диметилфосфоната, диметилсульфоксида, гидразина, 4-бутиролактана, триэтаноламина. Наилучшие результаты были получены при использовании амидов [5].

Эти сведения были использованы в настоящей работе и в результате из водно-неводного электролита был получен сплав Cr-W. Были определены оптимальный состав электролита и условия электроосаждения, при которых осаждалось покрытие удовлетворительного качества с содержанием вольфрама в сплаве 3%(масс.).

Сравнивали коррозионную стойкость сплава Cr-W и хромового покрытия при погружении в 1н растворы HCl и H_2SO_4. Полученные зави-

симости скорости растворения от плотности тока, при которой получены сплав и хромовое покрытие, приведены на рис. 1. Как видно, скорость растворения сплава Cr-W, полученного в оптимальных условиях (9-15А/дм^2) значительно ниже, чем хрома.

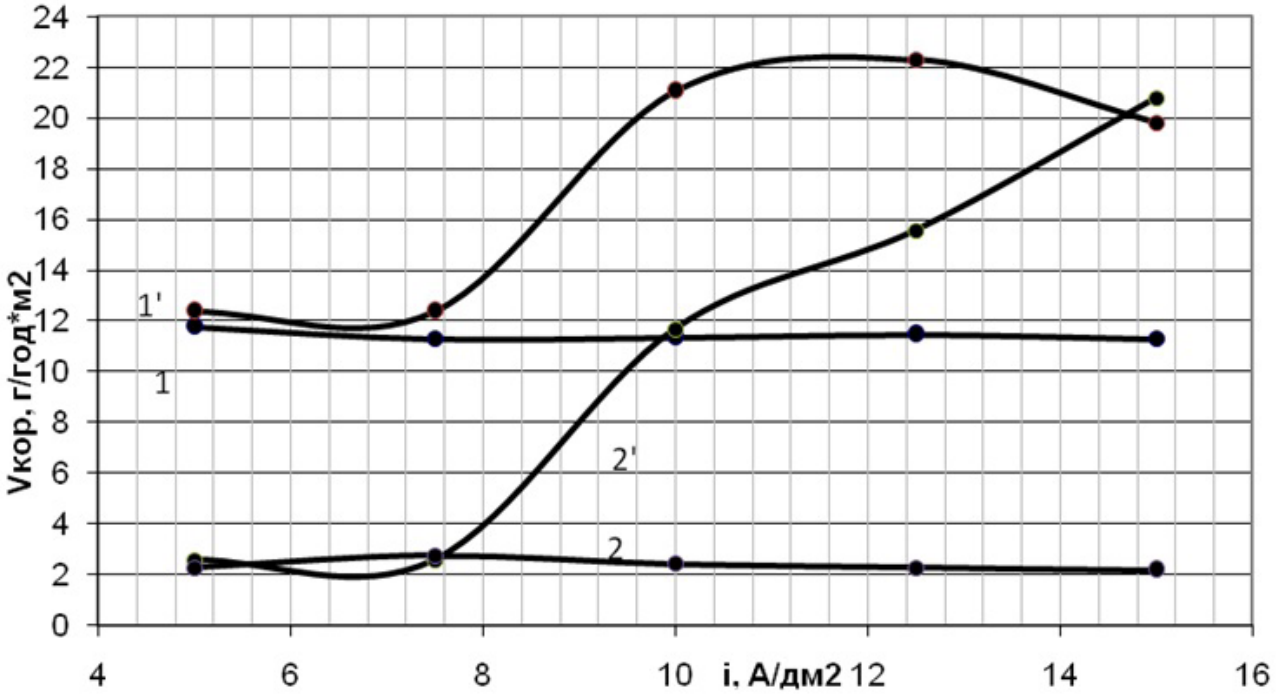


Рис.1. *Зависимость скорости коррозии осадков от плотности тока осаждения. 1, 1' — Cr-W и Cr, соответственно, в HCl;*
2, 2' - Cr-W и Cr, соответственно, в H_2SO_4

Литература

1. Фаличева А.И., Бурдыкина Р.И. Электроосаждение хромовых покрытий из электролитов, содержащих соединения трехвалентного хрома. Гальванотехника и обработка поверхности. -1997. –т.V. №1. С.14-20.

2. Павлов Л.Н, Тихонова К.А, Кудрявцев В.Н. Электроосаждение сплава Ni-Cr-W.

3. Шлугер М.А., Кабина А.Н. Гальванотехника и обработка поверхности. -1994. - т.3. №4. с.11.

4. Кузнецов В.В., Матвеев Д.В. Электрохимия. – 2008 - т.44, №6 - С. 796-801

5. Тихонов К.И., Агафонова Н.И. Электроосаждение металлов из органических растворителей, Ленинград, 1979 с. 65.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОКА ПРИ ЭЛЕТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДЕНДРИТНЫХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ

Патрушев А.В., Останина Т.Н., Рудой В.М., Никитин В.С., Ходосовская Я.В.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620076 Екатеринбург, ул.Мира, 28, (343)375-46-76, patrushev.xs666@mail.ru

Производство металлических порошков электролизом водных растворов в настоящее время с успехом конкурирует с другими методами в области получения технически важных металлов. Электроосаждение губчатых осадков проводят в гальваностатическом режиме электролиза, задавая начальную плотность тока, превышающую в несколько раз значение предельной диффузионной плотности тока, что приводит к параллельному выделению водорода. Водород перемешивает приэлектродное пространство, интенсифицируя процесс кристаллизации металла, что способствует повышению эффективности использования тока. Величина выхода по току за весь период электролиза позволяет оценить такой важный технологический параметр, как удельный расход электроэнергии. Однако эта величина не дает представления об изменении во времени соотношения скоростей основного и побочного процессов при электроосаждении дендритных осадков. Целью настоящей работы являлось исследование влияния параметров электролиза (концентрации разряжающихся ионов и величины тока) на выход по току в процессе электрокристаллизации дендритных осадков цинка и меди.

Для исследования процесса развития дендритных осадков металлов была использована установка, которая позволяла одновременно проводить электрохимические измерения, видеонаблюдение за развитием осадка, а также определение объема выделяющегося водорода для оценки выхода по току металла. В центр цилиндрической ячейки подводили стержневой катод. По краю ячейки располагали анод, выполненный из пластины того же металла. Для сбора водорода в ячейку над катодом использовали бюретку, соединенную с воронкой. Исследования проводили в цинкатном электролите, содержащем, моль/л: 0,12; 0,24; 0,36; 0,45 ZnO и 4,00 NaOH, и в сульфатном электролите, моль/л: 0,12 $CuSO_4$, 1,0 H_2SO_4. Задание тока и регистрацию потенциала осуществляли с помощью потенциостата Solartron 1280C. Электроосаждение проводили, задавая постоянный ток (I), превышающий предельный диффузионный на исходной поверхности электрода (I_d) в Ки =3, 6 и 9 раз (Ки=I/I_d – коэффициент ис-

тощения). Видеозапись роста осадка проводили с помощью видеокамеры Sony DCR-SR200E.

Полученные данные по изменению объема выделяющегося водорода в процессе эксперимента позволили рассчитать выход по току металла. Величина выхода по току за весь период кристаллизации осадка позволяет оценить удельный расход электроэнергии. Установлено, что выход по току металла уменьшается с увеличением задаваемого тока и снижением концентрации раствора. В условиях равенства концентрации разряжающихся ионов и коэффициента истощения значения выхода по току при электроосаждении дендритных осадков цинка и меди оказались близки.

При электроосаждении дендритных осадков происходит развитие поверхности осадка, из-за чего уменьшается истинная (геометрическая) плотность тока и абсолютная величина поляризации. Это приводит к снижению интенсивности процесса восстановления водорода и повышению выхода по току металла в процессе электролиза. При исследовании кинетики электрокристаллизации дендритных осадков металлов оценивали дифференциальный (текущий) выход по току, который рассчитывали по изменению объема выделившегося водорода за интервал времени Δt. Дифференциальный выход по току постепенно увеличивался и достигал единицы в момент снижения диффузионных ограничений (спад поляризации и окончание активного удлинения осадка). Установлено, что зависимость выхода по току от времени при кристаллизации дендритных осадков цинка и меди может быть описана эмпирическим уравнением вида:

$$Bm(t) = \frac{a + b \cdot t}{c + b \cdot t}. \qquad (1)$$

Коэффициенты эмпирического уравнения находили методом минимизации суммы квадратов отклонений расчетных значений от экспериментальных. Получена хорошая сходимость экспериментальных и расчетных данных, что позволяет использовать полученное уравнение для моделирования процессов развития дендритных осадков разных металлов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 11-03-00226

РЕАГЕНТНЫЕ МЕТОДЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ РАСТВОРОВ

Перелыгин Ю.П.

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

ГОСТ 9.305-84 устанавливает операции технологических процессов получения металлических и неметаллических неорганических покрытий. При выполнении операций обезжиривания, травления, нанесения как металлических, так и неорганических покрытий и последующих операций рекомендовано использовать более 350 химических веществ, которые в растворах находятся в определенном сочетании.

Данные растворы могут эксплуатироваться как несколько дней, так и несколько лет. Это обусловлено не только технологической особенностью процесса, но и человеческим фактором, т.е. все растворы рано или поздно выходят из строя, и выливать их на очистные сооружения тонкой струйкой как рекомендуется в [1] не целесообразно не только по экологическим соображениям, но и с экономической точки зрения.

Таким образом, назрела необходимость разработки нормативной документации утилизации всех растворов рекомендованных не только в ГОСТ 9.305-84, но и в других нормативных документах, в которых описываются технологические процессы нанесения гальванических покрытий. Разработчиками данных технологических операций утилизаций электролитов должны быть авторы, которые разработали данный раствор. При этом технологии утилизации отработанных электролитов, по нашему мнению, должны удовлетворять следующим требованиям:

- утилизация отработанных растворов должна осуществляться с использованием отходов как гальванических, так и других производств (т.е. взаимное обезвреживание);
- образующиеся при этом осадки обязательно должны представлять собой соединения, которые могут быть использованы в качестве вторичного сырья для переработки на других предприятиях или представлять собой конечный товарный продукт, например удобрение;
- региональные системы по переработке и обезвреживанию гальвано-отходов совместно с отходами других производств;
- утилизация отработанных концентрированных растворов должна производиться в гальванических цехах путем экономической заинтересованности работников производств.

На примере утилизации медно-аммиачного раствора травления пе-

чатных плат и аммиачных электролитов цинкования и кадмирования, а также растворов содержащих хром (VI) показана возможность разработки технологий удовлетворяющих приведенным выше требованиям.

Утилизация отработанных концентрированных растворов возможно с использованием физико-химических методов (электролиз, электрофлотация, ионный обмен и др.), однако, их применение требует установки дополнительного дорогостоящего оборудования, и они не позволяют достичь той степени извлечения ионов тяжелых металлов, достигаемый, при применении реагентного метода.

Литература

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

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ-ФОСФОР В ПРИСУТСТВИИ АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, 125047, Миусская пл., д. 9;
e-mail: tsupak@mail.ru

Исследовано влияние состава сульфатно-хлоридного электролита с добавкой аминоуксусной кислоты на электроосаждение сплава никель-фосфор. Концентрации сульфата никеля и соляной кислоты в электролитах нанесения сплава Ni-P были постоянны: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 0,5М; HCl – 0,1М. Концентрация аминоуксусной кислоты NH_2CH_2COOH варьировалась от 0,1 до 0,3М, гипофосфита натрия $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ – от 0,025 до 0,2М. Также во все электролиты вводили добавки лаурилсульфата натрия – 0,1 г/л и сахарина – 2г/л. Собственное pH электролитов 2,2 – 2,3, температура растворов 50±1°С.

Наблюдается общая зависимость роста выхода по току сплава никель-фосфор с повышением катодной плотности тока (рис. 1, 2а). Выход по току изменяется от 53 до 93%. Увеличение содержания аминоуксусной кислоты в электролите приводит к снижению выхода по току сплава никель-фосфор (рис. 1, кр. 1-3) и росту содержания фосфора в катодном осадке (рис. 1, кр. 1'-3').

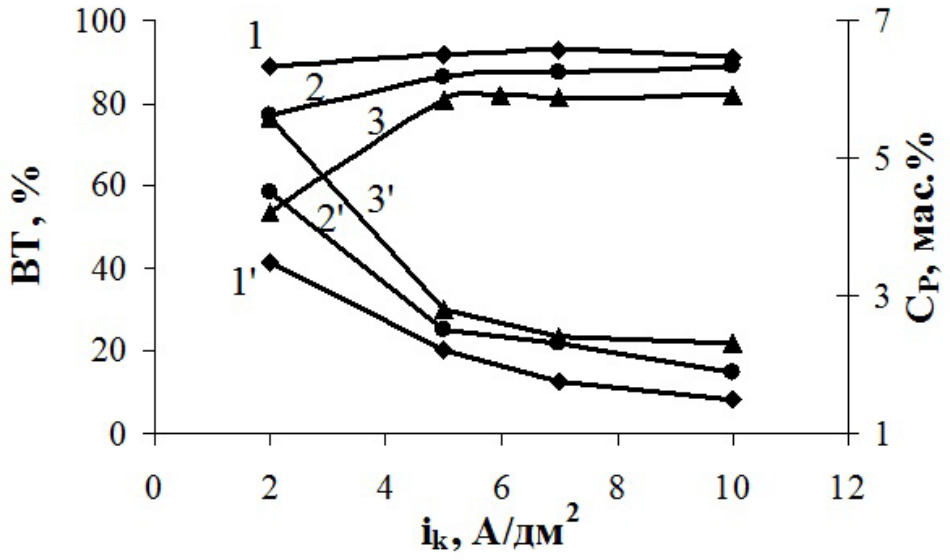


Рис. 1. *Зависимость выхода по току сплава Ni-P (ВТ, %) (кр. 1—3) и содержания фосфора в сплаве (СР, %) (кр. 1'—3') от катодной плотности тока (i_k, А/дм^2) и концентрации NH_2CH_2COOH (моль/л):*
0,1 – кр. 1, 1'; 0,2 – кр. 2, 2'; 0,3 – кр. 3, 3'

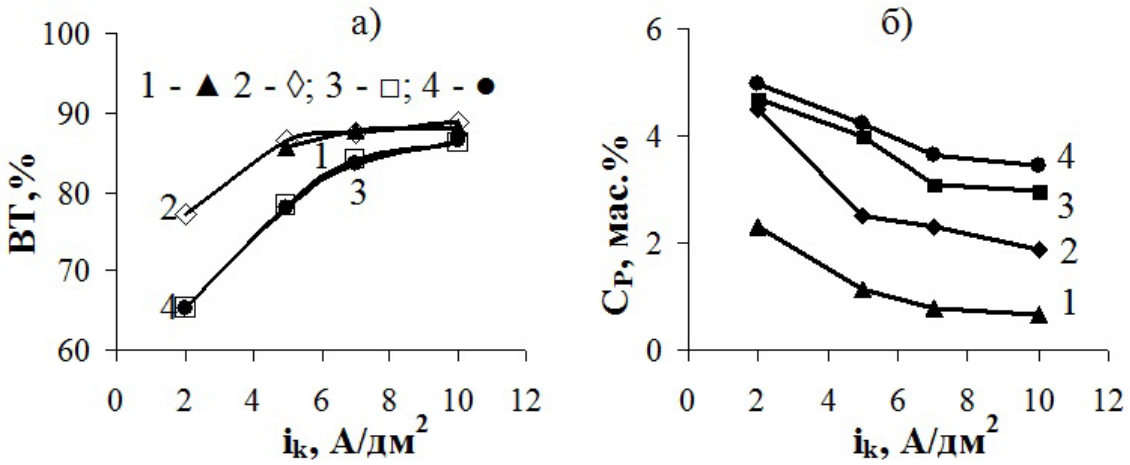


Рис. 2. *Зависимость выхода по току сплава Ni-P (ВТ, %) (а) и содержания фосфора в сплаве (СР, мас.%) (б) от катодной плотности тока (i_k, А/дм^2) и концентрации $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ (моль/л):*
0,025 – кр.1, 0,05 – кр.2, 0,15 – кр.3, 0,2 – кр.4

Исследовано влияние гипофосфита натрия на выход по току и состав сплава Ni-P. Как видно из рис. 2а кривые 1 и 2, а также кривые 3 и 4 практически совпадают, что говорит о том что изменение концентрации гипофосфита натрия от 0,025 до 0,05 М почти не влияет на выход по току сплава. Повышение концентрации $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ до 0,2 М (рис. 2а, кр. 4) приводит к снижению выхода по току. При ik 7 А/дм2 в покрытии обнаружены трещины по краю катода. Увеличение концентрации гипофосфита натрия в электролите повышает содержание фосфора в катодном осадке (рис. 2б). Однако, полученные при ik 5-10 А/дм^2 (рис. 2б, кр. 3,4) осадки обладают плохой адгезией к стали.

Осадки сплава беспористы (δ=24 мкм), характеризуются повышенной микротвердостью, особенно после термообработки, и значения микротвердости примерно одинаковы при i_k 5-10 А/дм^2 для покрытий, полученных из электролитов с разной концентрацией гипофосфита натрия как до, так и после термообработки (табл. 1).

Таблица 1. *Микротвердость сплава Ni-P ($H_□$, ГПа) до и после термообработки*

i_k, А/дм^2	С ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) 0,05 М			С ($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) 0,025 М		
	СР, мас.%	Без т/о, ГПа	После т/о, ГПа	СР, мас.%	Без т/о, ГПа	После т/о, ГПа
2	4,5	4,94	7,71	2,3	6,36	7,78
5	2,5	6,19	8,21	1,1	6,22	8,11
7	2,3	6,76	8,38	0,8	6,1	8,15
10	1,9	6,49	8,23	0,7	6,01	8,27

СОВРЕМЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА: СРАВНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК И ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО КОНСТРУКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Подрядов Д.А.

ООО «Рёхлинг»; 192007, Санкт-Петербург, Тамбовская ул., д. 12, офис 43; тел. (812) 320 9280; факс: (812) 320 9281; d.podryadov@roechling-plastics.ru; www.roechling-plastics.ru

В настоящее время в качестве конструкционных материалов для изготовления оборудования гальванических линий широко используются следующие материалы:

- Полиолефины:

Полиэтилен (ПЭ); Полипропилен (ПП); Полифинилхлорид (ПВХ)

- Фторолефины (фторопласты):

Поливинилденфторид (ПВДФ); Этиленхлортрифторэтилен (ECTFE).

Выбор материала для изготовления того или иного компонента гальванической линии определяется типом (травление, промывка, нанесение покрытия, вентиляция, водоочистка и т.д.) и параметрами (t, химический состав и т.д.) реализуемого процесса, планируемым сроком службы оборудования. Задача заключается в поиске материала с оптимальным соотношением цена/свойства применительно к конкретному процессу.

Основные свойства и области применения различных видов полимерных материалов в гальваническом производстве

Полиолефины: полиэтилен (ПЭ)

Существует множество типов полиэтилена, отличающихся по своим свойствам. Эти различия вызваны длиной и строением молекулярной цепочки. Для полиэтилена низкой плотности высокого давления (LDPE, ПЭВД), применяющегося для изготовления ротационно-формованных емкостей, характерны короткие молекулярные цепочки с большим количеством боковых ответвлений. С ростом длины молекулярной цепочки и уменьшением количества боковых ответвлений растет прочность и жесткость материала, улучшается его стойкость к воздействию агрессивных химических соединений.

В гальваническом производстве применяется, главным образом, полиэтилен высокой плотности (HDPE, ПЭНД), сочетающий высокую стойкость к агрессивным химическим соединениям, хорошие механические свойства и технологичность.

Из него изготавливаются, главным образом, ванны для холодных процессов (до 70°С) и емкости хранения (например, реагентов для систем

водоподготовки и водоочистки).

Полиолефины: полипропилен (ПП)

Существует три основных типа полипропилена: полипропилен-гомополимер (PPH), полипропилен-блоксополимер (PPB) и полипропилен-рандом-сополимер (PPR), отличающихся по своим свойствам, вследствие отличий в строении молекулярной цепочки:

В гальваническом производстве применяются первые два типа.

Полипропилен – основной материал для изготовления ванн гальванических линий, за счет более высокой жесткости, чем у полиэтилена его применение для изготовления емкостей прямоугольной формы более оправдано. Он обладает высокой стойкостью к воздействию агрессивных химических соединений, а его верхняя граница рабочей температуры – до 100-105 ºС - позволяет реализовывать большинство процессов обработки поверхности.

Поливинилхлорид (ПВХ)

Различают пластифицированные и непластифицированные (PVC-U) версии поливинилхлорида и обе эти версии применяются для изготовления оборудования для гальванического производства. Пластифицированный ПВХ применяется для футеровки металлических ванн для гальванических процессов, а из непластифицированного изготавливаются как сами ванны, так и вспомогательные элементы (в частности вентиляционные системы). ПВХ сочетает высокую стойкость к агрессивным соединениям (прежде всего – хлорсодержащим), а также пожаробезопасность.

Фторопласты: поливинилденфторид (ПВДФ, фторопласт Ф2)

Фторопластами (фторолефинами) называют семейство материалов, имеющие молекулы фтора в своей молекулярной цепочке. Наличие фтора улучшает стойкость материалов к воздействию агрессивной химии и позволяет поднять верхнюю границу рабочей температуры (для ПВДФ – до 150 ºС), что позволяет использовать их, в частности, в качестве материалов для облицовки ванн процесса твердого хромирования.

Примеры выбора оптимального конструкционного материала:

1. *Травление стали*. Типичные среды: 1) HCl 10 – 20 % при t 80 ºС – 90 ºС; 2) H_2SO_4 - 50 % при t до 105ºС; 3) HF 10 % + HNO_3 18 % при t 50 ºС – 65 ºС.

Конструкционный материал: с учетом химического состава сред и рабочих температур для изготовления оборудования для данных процессов оптимально использовать полипропилен-гомополимер.

2. *Процесс твердого хромирования*. Состав среды: CrO_3 (300 г/л), H_2SO_4, SiF6, присадки при t до 70-75ºС. Конструкционный материал: с учетом наличия в рабочем растворе чрезвычайно агрессивного соединения – хромового ангидрида и повышенной температуры процесса необходимо использовать фторопласты (ПВДФ).

ОЦЕНКА БЕЗОПАСНОСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОДУКЦИИ

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

Российская Федерация, Республика Беларусь и Республика Казахстан составляют с 2010 года единое образование, называемое «Таможенный союз» (ТС), которое создано на базе Евразийского Экономического Сообщества. С самого начала в рамках ТС возникла необходимость создания единой структуры технического регулирования. Руководством 3-х стран было принято решение о формировании комиссии ТС, которой в последующем переданы права на принятии Технических регламентов ТС. Комиссия ТС также выполняет роль координатора действий и усилий всех стран-участниц Союза в области технического регулирования. Национальные Технические регламенты (ТР) государств перестают действовать с момента вступления в силу перекрываемых их технических регламентов Таможенного союза. Действия национальных регламентов с 1 января 2012 года прекратилось, далее идет подчинение только техрегламентам ТС. На смену ранее разработанным национальным регламентам приходят общие технические регламенты 3-х стран.

Технический регламент Таможенного союза (ТР ТС) – это обязательный для использования на территории Республики Беларусь, Российской Федерации и Республики Казахстан нормативно правовой акт, устанавливающий требования к продукции, ее производства, транспортировке, хранению, применению, а также к процедуре оценки (подтверждению) ее соответствия требованиям, изложенным в ТР. Требования к продукции связаны с защитой жизни и здоровья человека, имущества, окружающей среды, жизни и здоровья животных, сохранением животного и растительного мира. Требования также могут быть связаны с предупреждением действий, вводящих в заблуждение потребителей. В технических регламентах ТС также могут быть установлены показатели по энергетической эффективности и ресурсосбережению продукции. ТР ТС не регулирует качественные характеристики товара. Новые технические регламенты распространяются только на продукцию, которая входит в единый перечень продукции. На продукцию, которая не вошла в этот перечень, оформляются сертификаты соответствия и декларации национальными нормативными документами .

На настоящий момент (2012-2013г.) в Таможенном союзе уже приняты девять ТР и разработка к принятию новых ТР идет полным ходом, в числе которых находится и ТР ТС « О безопасности химической продукции».

Проект ТР ТС «О безопасности химической продукции» разработан с Графиком разработки первоочередных техрегламентов ТС. Документ уста-

навливает обязательные требования к химической продукции или связанными с требованиями к ней процессам производства, использования, хранения, перевозки (транспортировки), реализации и утилизации. Содержит правила и формы оценки соответствия, правила идентификации и классификации, требования к терминологии, упаковке, маркировке, этикеткам и правилам их нанесения. В проекте реализуются положения Соглашения о единых принципах и правилах Технического регулирования В Республике Беларусь, Республике Казахстан и РФ. Требования безопасности, описанные в проекте, гармонизированы с «Согласованной на глобальном уровне системой классификации опасности и маркировки химической продукции» (СГС)ST/SG/AC/10/30Rev.3 (ООН 20009 года) в части:

1.Установление единых правил и критериев классификации химической продукции по опасным свойствам.

2.Установление единых правил маркирования химической продукции, классифицированной как опасной химической продукции.

3.Установление единых правил оформления паспорта безопасности.

В документе предусматривается регистрация химической продукции, включающей зарегистрированные химические вещества, а также регистрация химических веществ, в составе химической продукции, если они не были ранее зарегистрированы на территории государств-членов ТС без ограничения привязки по объемам выпускаемой химической продукции. Кроме того в документе отсутствует необходимость при регистрации проводить исследования каждого ранее исследованного вещества.

Одним из обязательных сопроводительных документов на химическую продукцию как уже упоминалось ранее, является «Паспорт безопасности химической продукции», который оформляется до начала выпуска химической продукции в обращение. Форма его приведена в приложении к ТР. Согласно ст.19 ТР оценка соответствия химической продукции требованиям ТР проводится в формах:

- учетной или разрешительной регистрации химической продукции, а также химических веществ в ее составе в соответствии со ст. 20 технического регламента ТС;

- исследований (испытаний) химической продукции в соответствии со ст. 30 технического регламента ТС;

- государственного контроля (надзора) в порядке, установленным законодательством государства Стороны.

Учетная регистрация осуществляется для химической продукции, в состав которой входят химические вещества, внесенные в Реестр химических веществ ТС. Разрешительная – для продукции, содержащей химические вещества, не внесенные в Реестр ТС на момент регистрации или внесенные в Перечень особо опасных или ограниченных к использованию (применению) химических веществ, а также в отношении продукции, перевезенной транзитом по территории государств-членов ТС. Регистрация осуществляется на платной основе.

НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ В ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ РАСТВОРАХ

Попов А.Н., Асеева А.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл. 9, тел.: +74959681049, факс: +74992592455, popov@popovconsulting.com, anna@popovconsulting.com

Важной проблемой современной гальванотехники является детальное изучение химического сопротивления полимерных конструкционных материалов не только с точки зрения их механической прочности, определяемой по ISO6252 (ISO 22088-2:2006) [1, 2], но и с точки зрения возможного влияния на работоспособность электролитов, выходящих из полимеров в раствор компонентов (прежде всего пластификаторов) на свойства электролитов [3]. При этом, выход таких компонентов в агрессивные растворы может не влиять на механические свойства полимера, определяемые методами, предусмотренными ISO 6252, и формально определяющими химическую устойчивость полимера в данном растворе.

Для выявления возможного разрушения полимерных конструкционных материалов гальванического оборудования мы разработали метод, дополняющий традиционный метод определения химической стойкости полимеров по ISO22088-2:2006 (механическое растягивание образца полимера в агрессивной среде), и основанный на получении катодных поляризационных кривых при электро-осаждении покрытий из исследуемых электролитов до и после контакта электролита с испытуемым полимером.

В нашей работе приводятся данные по исследованию влияния предполагаемого выхода пластификаторов из шлангов, изготовленных из ПВХ марки KURI TEC K7130 «POLYWIRE» фирмы KURIYAMA на работоспособность отечественных электролитов сернокислого меднения и сернокислого никелирования, используемых в российской промышленности. Электролит никелирования (№1) 240г/л; H_3BO_3 - 30г/л; NaCl -30 г/л. Электролит сернокислого меднения (№2): $CuSO_4 \times 5H_2O$ - 200г/л; $H_2SO_{4(своб.)}$ - 50г/л.

Катодные поляризационные кривые были получены с помощью потенциостата IPC – Pro (Россия).

Как показали поляризационные измерения, в случае электролита никелирования, в процессе прокачки электролита через шланги в течение 162 суток изменение кинетики восстановления ионов никеля из электролита практически не происходит. Это подтверждается и качеством контрольных образцов, которое не ухудшается. В случае электролита медне-

ния, при увеличении времени контакта электролита со шлангами до 2-х часов, наблюдается резкое увеличение поляризации при электроосаждении меди, что однозначно свидетельствует о появлении в растворе новых соединений ингибирующих процесс осаждения меди. С ростом времени контакта раствора со шлангами поляризация и, соответственно, ингибирование увеличивается. На 28-й день прокачки раствора через шланги на кривых обнаружено повышение скорости целевого процесса, что можно объяснить постепенным истощением источника ингибитора (предположительно пластификатора) и постепенным его выведением из раствора за счет окисления и фильтрации электролита. Эти данные коррелируют с постепенным улучшением качества покрытий по мере роста времени прокачки раствора через шланги.

Приведенные данные говорят о том, что для сохранения работоспособности гальванического процесса имеет значение не только механическая устойчивость конструкционного полимера в агрессивном электролите, но и исключение вымывания каких-либо компонентов полимера из его структуры. В данном случае, указанные шланги пригодны для применения с исследованным электролитом никелирования, но не могут быть рекомендованы для исследованного электролита меднения.

Данный метод позволил нам исключить несовместимость нового внедряемого в российскую промышленность оборудования с отечественными электролитами.

Литература:

1. Международный стандарт ISO 6252. Второе издание 15.08.1992

2. Пластики – Определение растрескивания под действием напряжения со стороны окружающей среды (ESC) (ISO 22088-2:2006) «Старение, химическая устойчивость, устойчивость к воздействию окружающей среды», 2006

3. Асеева А.В., Попов А.Н. Разработка метода снижения сбросов экологически опасных электролитов в производстве печатных плат// Гальванотехника и обработка поверхности, 2009,том XVII, №3, стр.35-40

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ

Пятачкова Т.В; Рыжова О.Б.

Ивановский государственный химико-технологический университет, пр. Ф.Энгельса, д.7, 153000, Россия, г. Иваново. e-mail: rem@isuct.ru

Для защиты от коррозии резьбовых соединений стальных труб чаще всего используется фосфатирование. Формируемая в этом процессе пленка не всегда обеспечивает 100% защиту от коррозии ввиду наличия пор. Она не может выступать как самостоятельное покрытие, требуя либо дополнительной обработки поверхности маслом, либо нанесения лака или краски, что усложняет технологию ее получения.

Нами была исследована возможность получения различных пленок, формируемых за счет адсорбции из водных растворов, содержащих соединения металлов, полимер (сорбент) или их смеси.

Металлсодержащие пленки формировались из растворов, содержащих соединения металла: Sn, Al, Zn, Mn, и др. Сравнительные испытания показали, что наибольшим ингибирующим и адсорбционным эффектом обладают оловосодержащие пленки. Они беспористы и имеют достаточную адгезию. Данная обработка поверхности позволяет помимо механической защиты от коррозии обеспечить и электрохимическую защиту. При этом значительно упрощается способ нанесения защитного покрытия.

Органические пленки образуются из водных растворов полимеров (поливинилового спирта) или сорбентов. При погружении металлического образца в раствор поливинилового спирта на его поверхности образуется равномерная, сплошная пленка без пор. Однако данная пленка не обладает адгезией к поверхности металлического образца и при попадании на ее поверхность влаги полностью отслаивается.

Комбинированные пленки (металлорганические) - получали из смеси металлсодержащих и сорбционных растворов. Наиболее эффективной оказалась система, в которой использовался природный сорбент, содержащий в своем составе ионы Ca, Mg, Al.

Из расчетов показателей коррозии (массового, глубинного и токового) установили, что срок службы стального изделия с защитой можно увеличить с 3 до 24 лет. Для изученных нами систем результаты следующие: образец без защиты - 3 года; с фосфатной пленкой (без промасливания) – 8 лет; с металлсодержащей пленкой - 7 лет; с металлорганической пленкой до 24 лет.

Таким образом, создание систем поверхностно-адсорбционного ингибирования является перспективным в борьбе с коррозией.

ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА ДЛЯ ЛИГА-ТЕХНОЛОГИИ

[1]Резникова Е.Ф., [1]Кондратьев В.И. , [1]Гольденберг Б.Г., [2]Наумов Н.Г., [2]Гайфулин Я.М.

[1]ИЯФ СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева 11, E.F.Reznikova@inp.nsk.su, [2]ИНХ СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева 3, naumov@niic.nsc.ru

ЛИГА-технология предназначена для изготовления микроизделий с использованием последовательности процессов рентгенолитографии, гальванопластики и формовки полимеров в гальванической мастер-форме, разрабатывается нами и обозначается акронимом из названий этих процессов. Гальванопластика золотых микроструктур в литографических матрицах используется при изготовлении рентгеношаблонов. В данной работе был синтезирован бесцианидный электролит золочения на основе сульфитного комплекса $Na_3[Au(SO_3)_2]$. Комплекс был получен растворением «гремучего» золота в растворе сульфита натрия. Методика синтеза обеспечивает высокий выход по золоту до 95 % по гравиметрическим измерениям. Полученный сульфитный электролит золочения с содержанием металла до 20 % позволяет проводить электрохимическое осаждение чистого золота в матрицах рентгенолитографических микроструктур с аспектным отношением более 50. На рис. 1 представлены сколы подложек рентгеновских амплитудных решёток с золотыми микроструктурами, период которых 5 мкм, а высота около 150 мкм.

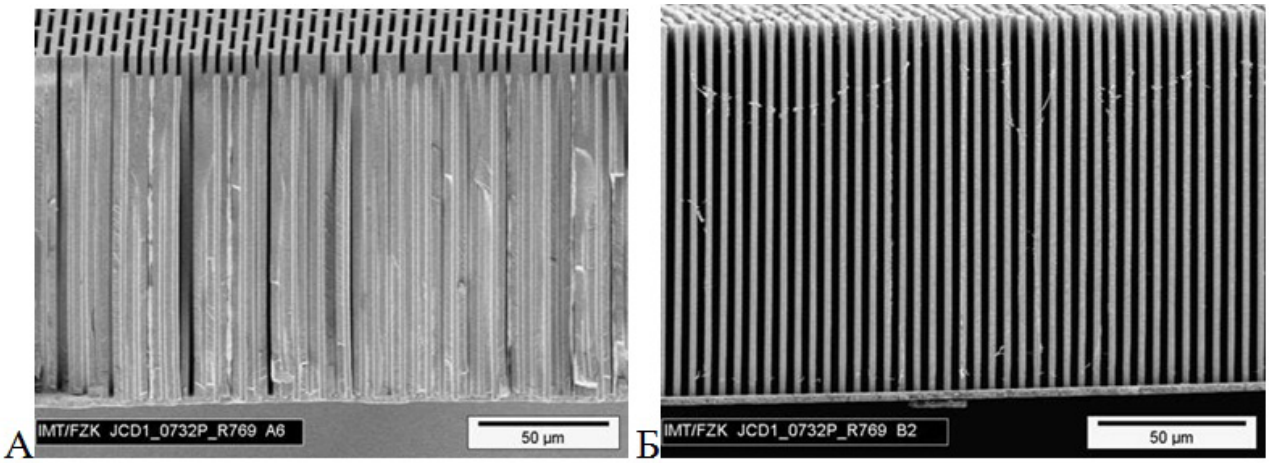


Рис. 1. *Вид периодических золотых микроструктур с торцевого скола рентгеновской решётки. А — рентгенолитографическая матрица, заполненная гальваническим золотом. Б — золотые микроструктуры с высоким аспектным отношением после удаления рентгенолитографической матрицы*

Разработана гальваническая ванна для никелирования рентгенолитографических реплик. Продемонстрировано тиражирование тестовых полимерных интраокулярных линз с использованием изготовленных никелевых ЛИГА-мастер-форм.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ офи_м_12-02-12071.

ВЫРАВНИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СУЛЬФАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ СПЛАВА ОЛОВО-ИНДИЙ

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

Исследована выравнивающая способность сульфатных электролитов с органическими добавками для электроосаждения сплава олово-индий.

Состав основного электролита для исследования, (г/л): $SnSO_4$ – 30 и 5, $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ – 20 и 60, синтанол – 2, формалин – 37% раствор – 6 мл/л. В основной электролит дополнительно вводили бутиндиол-1,4 – 35% раствор – 20 мл/л (электролит №1), бутендиол-1,4 – 35% раствор – 20 мл/л (электролит №2) и кумарин – 2 г/л (электролит №3).

Эксперименты проводили при температуре 20-22 ºС в электролите с перемешиванием. Поляризационные кривые снимали на вращающемся дисковом электроде при помощи потенциостата П-5827 в потенциодинамическом режиме. Перед каждым измерением поляризационных кривых на поверхность дискового электрода наносили сплав олово-индий толщиной 10 мкм. Содержание индия в сплаве составляло 10 мас.%. Выравнивающую способность электролитов Р определяли прямым методом путем профилографических измерений поверхности образцов с синусоидальным микропрофилем. Для выяснения влияния отдельных органических веществ на процесс микрораспределения исследовали зависимости Р – ік в электролитах с различными органическими веществами .

Результаты исследований показали, что присутствие в электролите одного синтанола приводит к антивыравниванию поверхности. Добавление в электролит с синтанолом формалина при $i_к = 1–4$ А/дм^2 приводит к усилению процесса антивыравнивания. При повышении плотности тока до 5–6 А/дм^2 эффект антивыравнивания уменьшается и при $i_к = 7$ А/дм^2 Р=0. Дополнительное введение в электролит бутиндиола-1,4, бутендиола-1,4 и кумарина приводит к выравниванию поверхности. Таким образом, в смеси органических веществ (синтанол, формалин, бутиндиол, бутендиол, кумарин) выравнивающими добавками являются последние три.

Анализ полученных данных показывает, что в электролитах № 1–3 характер зависимости Р – ік определяется природой выравнивающей добавки и концентрацией $SnSO_4$ в электролите.

В электролитах № 1, 2 зависимость Р – $i_к$ проходит через максимум,

в электролите №3 величина Р уменьшается с ростом ік. Максимальная величина выравнивания наблюдается в присутствии бутиндиола: Р = 0,8 при ік = 4 А/дм^2. В электролитах, содержащих 5 г/л $SnSO_4$ и 60 г/л $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ характер зависимости Р – $i_к$ такой же, как и в электролитах № 1–2, однако выравнивающая способность в них ниже. В электролите № 3 изменение концентрации $SnSO_4$ и $In_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 7H_2O$ также приводит к изменению величины Р. Данные по влиянию концентрации выравнивающих добавок на величину Р показали, что для бутиндиола и бутендиола максимальная величина выравнивания (Р = 0,8 и Р = 0,6) наблюдается при концентрации 10–15 мл/л. В электролите с кумарином величина выравнивания проходит через минимум при C_3 = 0,5–1,0 г/л. При дальнейшем повышении концентрации величина Р увеличивается и при C_3 = 2 г/л Р = 0,4.

Измерены катодные поляризационные кривые в электролитах с органическими добавками. Показано, что на катодных поляризационных кривых в этих электролитах наблюдается предельный ток ($i_{пр}$), связанный с адсорбцией органических веществ и образованием на поверхности электрода адсорбционных слоев (эффект Лошкарева). Установлено, что с ростом скорости вращения дискового электрода величина предельного тока увеличивается, а катодная поляризация уменьшается. На основании этого сделано заключение о том, что в подобных системах катодные поляризационные кривые, снятые при различных режимах перемешивания, не моделируют распределение скорости электроосаждения сплава на микропрофиле как это следует из адсорбционно-диффузионной теории выравнивания, и их нельзя принимать за основу при классификации добавок на выравнивающие и невыравнивающие.

Таким образом, обнаружено, что при электроосаждении сплава Sn-In из сульфатных электролитов в присутствии органических веществ, которые образуют на поверхности электрода полимолекулярные адсорбционные слои, наблюдается эффект положительного выравнивания микропрофиля поверхности.

МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЙ И ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ 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: salahovark@viam.ru

Металлографический анализ композиционно-кластерных гальванических покрытий (ККГП) на основе никеля и хрома (III), осаждённых на сталь 30ХГСА в электролитах в присутствии микрочастиц Al_2O_3, проводили с помощью микроскопа фирмы «Leica» и цифровой камеры VEC-335.

Микроскопическими исследованиями определена дисперсность и форма вводимых в электролит микрочастиц Al_2O_3. Установлено, что дисперсная фаза состоит из частиц двух типов: основная часть - круглые сфероидальные микрочастицы диаметром 3-10 мкм, единичные частицы - осколочного типа дисперсностью до 10 мкм.

Для оценки толщины покрытий и характера распределения микрочастиц в матрице исследованы поперечные и поверхностные микрошлифы (рисунок 1). Показано, что микрочастицы оксида алюминия равномерно распределены по всей глубине покрытия толщиной 25-30 мкм.

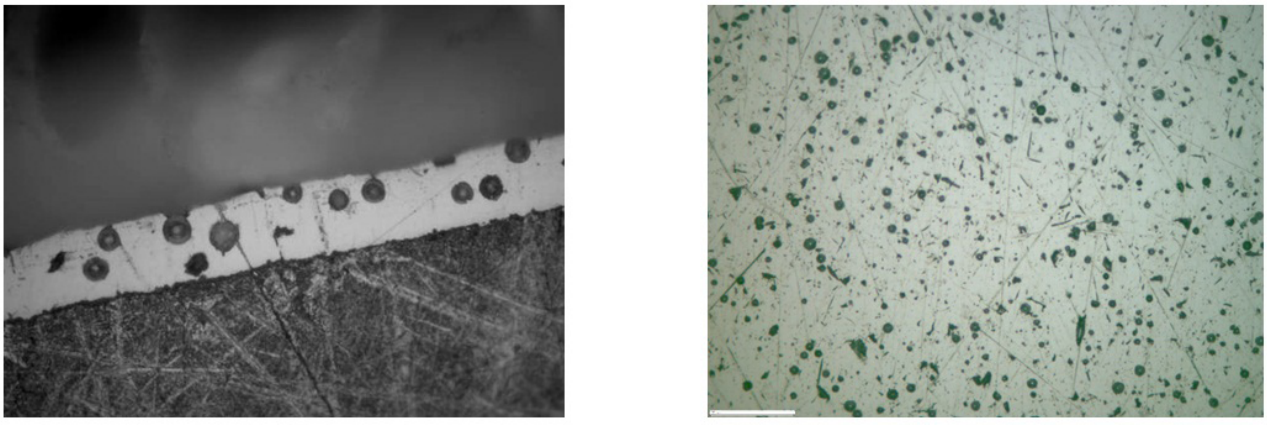


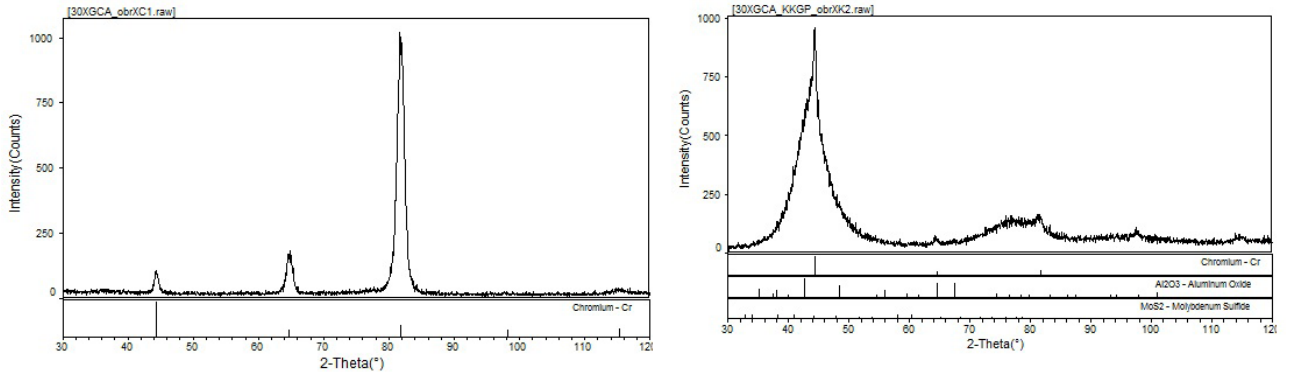
Рис. 1. *Металлографические исследования хромовых ККГП: а) поперечный шлиф, х500; б) поверхностный шлиф, х 200*

Определена структура и фазовый состав композиционных никелевых и хромовых покрытий, осаждённых в электролитах с добавлением композиции микрочастиц (Al_2O_3 + MoS_2) в сравнении со стандартными аналогами.

На рентгенограмме стандартного хромового покрытия (рисунок 2а) имеются типичные для кристаллического хрома дифракционные рефлексы в области (110), (200), (211). Фаза чистого хрома с объёмно-

центрированной кубической решёткой, имеющей период а = 2,88 Å текстурирована по плоскости (211).

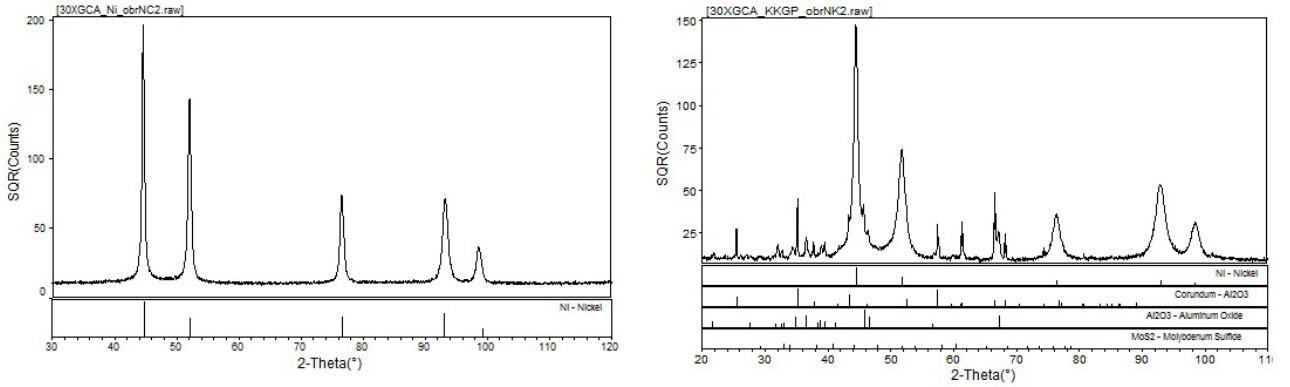
Дифрактограмма ККГП на основе «трёхвалентного» хрома (рисунок 2б) характеризуется наличием широких гало в рентгеновских рефлексах (110) и (211). Уширенный максимум рефлекса в области (110) свидетельствует об аморфной структуре покрытия Cr (III), а также о неоднородности покрытия, что связано с наличием комплекса фаз покрытия (αCr, Al_2O_3 и MoS_2).



а) б)

Рис. 2. *Дифрактограммы хромовых покрытий: а) стандартное; б) ККГП на основе Cr(III)*

При проведении рентгеноструктурного анализа образцов с никелевыми ККГП в покрытии обнаружены фазы: твердый раствор никеля (основная фаза), низкоинтенсивные фазы корунда и оксида алюминия ромбоэдрической и гексагональной структур. Также наблюдается фаза дисульфида молибдена в следовом количестве (рисунок 3б).



а) б)

Рис. 3. *Дифрактограммы никелевых покрытий: а) стандартное; б) ККГП*

Таким образом, металлофизическими методами исследования в матрице композиционных никелевых и хромовых гальванических покрытий в качестве частиц второй фазы идентифицированы микрочастицы оксида алюминия со следами дисульфида молибдена.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЛИСТОВ СПЛАВА Д16ЧТ В МОРСКИХ УСЛОВИЯХ С РАЗЛИЧНЫМИ ВИДАМИ ЗАЩИТЫ

Семенычев В.В.

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

Образцы из листа сплава Д16чТ экспонировали в течение года на атмосферной площадке в непосредственной (50 м) близости от моря. В качестве объекта исследований были выбраны следующие виды образцов:

-неплакированные;

-неплакированные анодно-оксидированные;

-неплакированные химически оксидированные;

-плакированные анодно-оксидированные;

-плакированные химически оксидированные.

В процессе испытаний образцов фиксировали время до появления первых коррозионных поражений, а по окончании, испытаний определяли скорость коррозии, характер коррозионных поражений и глубину их проникновения. Кроме этого на образцах, испытанных под навесом, определяли скорость осаждения на них ионов хлора, анализ значений которых показал, что количество хлоридов, удержанных поверхностью образцов, практически не зависит от вида обработки их поверхности. Так в различные месяцы скорость осаждения ионов хлора на образцы составляла от 1,4 мг/м^2·сутки до 4,5 мг/м^2·сутки.

Проведенные исследования показали, что во всех случаях минимальное время до появления первых очагов коррозии отмечено на неплакированных образцах, так же на этих образцах отмечены максимальные скорость коррозии и глубина коррозионных поражений. Полученные результаты свидетельствуют о том, что скорость коррозии неплакированных образцов значительно выше, чем плакированных. Так, например, скорость коррозии плакированных образцов составила 12,4 г/м^2·год, а неплакированных более чем в 6 раз выше, то есть 77,3г/м^2·год.

Характер коррозионных поражений плакированных и неплакированных образцов различный, если плакированные образцы подвержены равномерной коррозии в виде пятен и отдельных питтингов, то неплакированные поражены расслаивающей коррозией. Глубина коррозионных поражений неплакированных образцов достигает 0,2 мм, а плакированных не превышает 0,03 мм. Из результатов проведенных исследований следует, что плакированные образцы подвержены коррозионным поражениям в значительно меньшей степени, чем неплакированные. Допол-

нительная обработка поверхности образцов в виде анодного оксидирования или химического оксидирования приводит повышению коррозионной стойкости таких образцов.

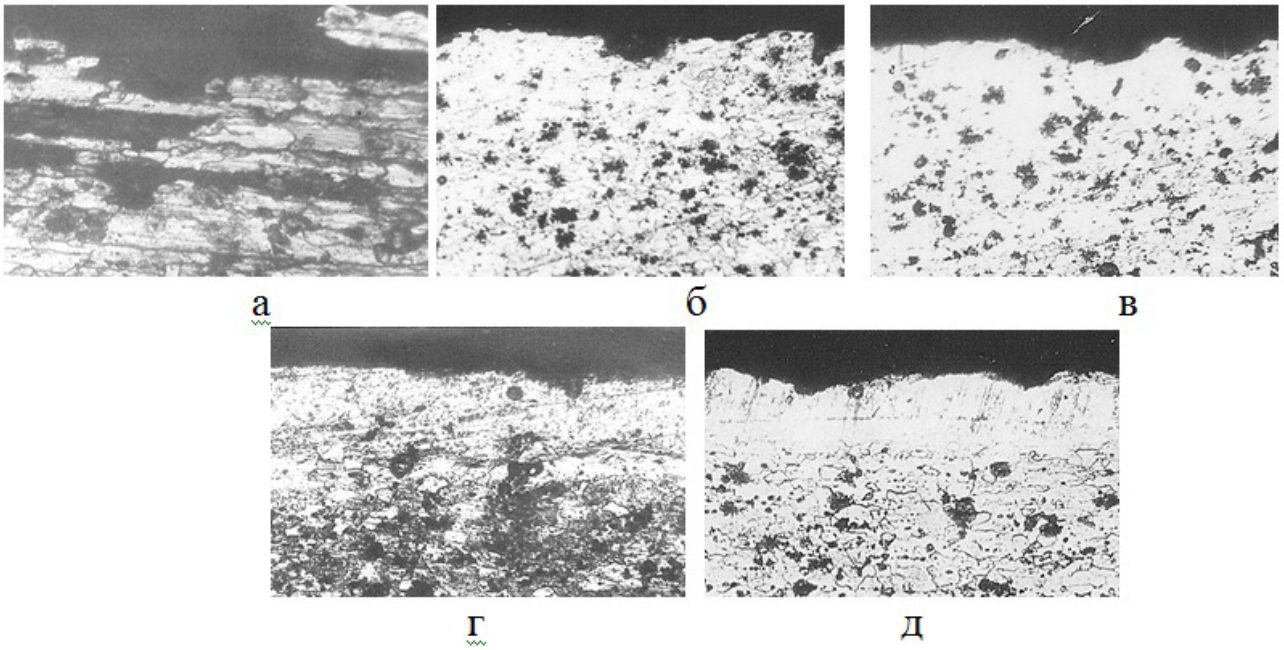


Рис. 1. *Характер коррозионных поражений образцов из сплава Д16чТ с различной защитой после 1 года экспозиции в морском климате:*
а - неплакированные;
б - неплакированные анодно-оксидированные;
в - неплакированные химически оксидированные;
г — плакированные анодно-оксидированные;
д - плакированные химически оксидированные

По увеличению стойкости к коррозии испытанные образцы можно выстроить в следующий ряд: неплакированные → неплакированные химически оксидированные → неплакированные анодно-оксидированные плакированные химически оксидированные → плакированные анодно-оксидированные.

В связи с тем, что современная авиационная техника эксплуатируется практически в любых климатических условиях, в том числе и в жестких условиях морского климата, а календарные сроки ее эксплуатации значительно возросли, следует учитывать, что применение плакированных листов с анодно оксидным покрытием является надежным средством повышения работоспособности конструкции.

МЕТОД НАНЕСЕНИЯ НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИНКОВЫХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Симагин Д.Н., Литовка Ю.В., Дьяков И.А.

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

Разработка методов нанесения цинковых гальванических по-крытий для повышения коррозионной стойкости является актуальной проблемой для защиты стальных конструкций от коррозии.

Целью данной работы является разработка эффективного метода нанесения наномодифицированных цинковых гальванических покрытий для увеличения коррозионной стойкости.

При нанесении цинковых гальванических покрытий в электро-лит добавляются фуллереноподобные углеродные нанотрубки (УНТ) – нано-углеродный материал, зарегистрированный под торговой маркой «Таунит», который производится в ООО «НаноТехЦентр».

В раствор электролита цинкования состава: окись цинка (12 мг/л), натр едкий (115 г/л), блескообразующая добавка Zn-1(12 мл/л) вводились УНТ «Таунит» в виде порошка с помощью ультра-звукового диспергатора ИЛ 100-6/4, частота 22 кГц. Для полного растворения перемешивание в диспергаторе производилось в течение трёх минут. После приготовления наномодифицированного электролита нанесение цинкового покрытия осуществлялось традиционным способом при температуре 23°С и плотности тока 3 А/дм^2. Эксперименты проводились при различных концентрациях УНТ в электролите.

Влияние наномодифицированных цинковых гальванических покрытий на скорость коррозии определялась потенциодинамическим методом, основанным на снятии поляризационных кривых для металла, контактирующего с агрессивными средами, а также на последующем анализе этих кривых. Потенциодинамический метод заключается в измерении зависимости плотности тока от навязываемого электродного потенциала, который изменяется с заданной скоростью (автоматическая развертка потенциала).

Снятие поляризационных кривых осуществлялось при помощи потенциостата IPC-PRO в потенциодинамическом режиме (скорость наложения потенциала 0,66 мВ/с) в трехэлектродной ячейке через стёкла «Пирекс» в растворе Na_2SO_4. В качестве рабочего электрода использовали электрод из стали Ст3. Рабочий электрод изолирован эпоксидной смолой и обнажена лишь одна его грань. Электрод сравнения – насыщенный

хлоридсеребряный, вспомогательный - платиновый. Потенциалы приведены по нормальной водородной шкале.

Введение в электролит цинкования 100-400 мг/л УНТ не изменяет потенциал коррозии цинкового покрытия, который близок к обычному – -0,8 В, что характерно для компактного цинка в нейтральных средах. Наличие в электролите 100 мг/л УНТ несколько тормозит анодную реакцию ионизации цинка и катодный процесс восстановления растворённого кислорода.

$O_2+H_2O+4e \rightarrow 4OH^-$

Влияние на анодную реакцию недостаточно стабильно, тормо-жение катодного процесса более стабильно.

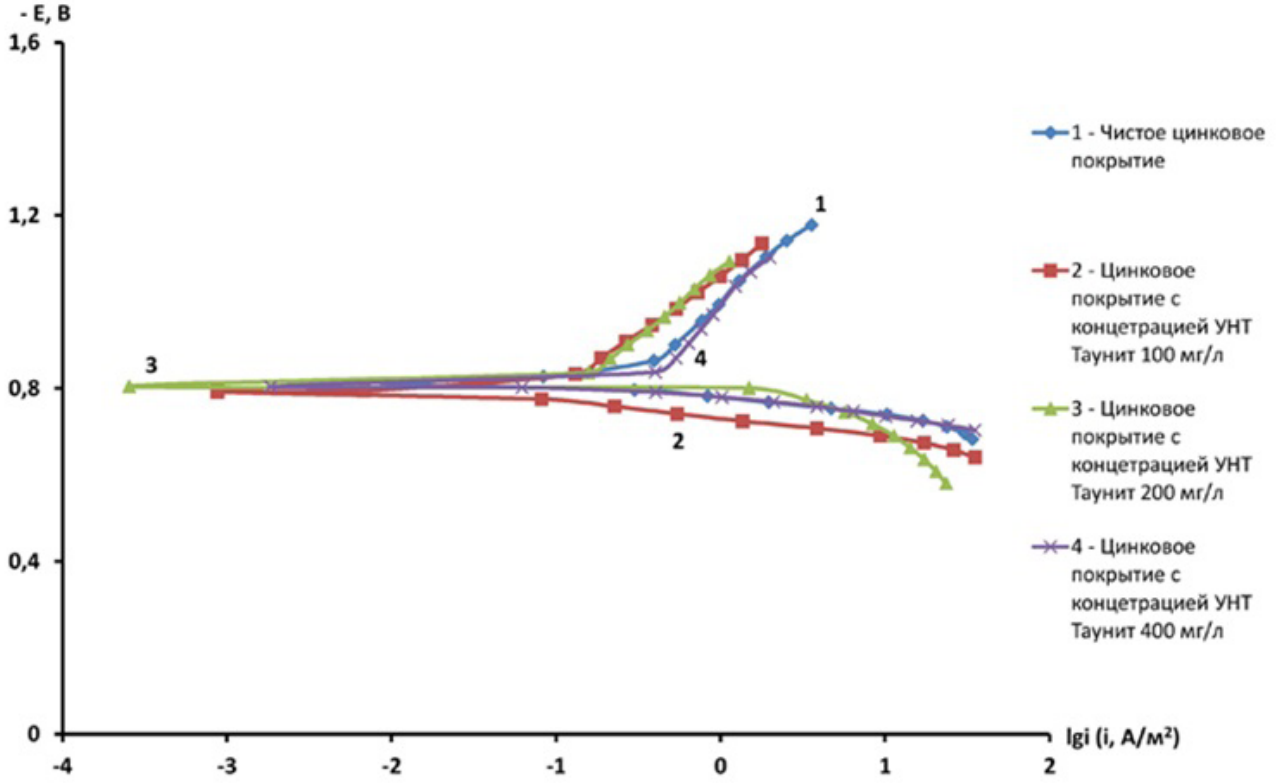


Рис. 1. *Поляризационные кривые для образцов из стали Ст3*

Анализ поляризационных кривых показал, что ток коррозии цинкового покрытия, полученного в присутствии 100 мг/л УНТ по сравнению с таковым покрытием, полученным без добавления УНТ, снижается в 4 раза. Природу торможения катодной реакции объяснить трудно, но в первом приближении она обусловлена изменением структуры осадка. Рост концентрации УНТ до 400 мг/л снимает наблюдение эффекта.

Работа выполнена в рамках государственного контракта №10334р/18346 от 04.06.2012 «Разработка научно обоснованных методик использования углеродных наноструктур для получения электрохимических наномодифицированных цинковых гальванических покрытий с высокой коррозионной стойкостью».

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЯХ ДЕЙСТВУЮЩИХ ТРУБОПРОВОДОВ В РАЗЛИЧНЫХ ВОДАХ

В.Ф. Синько[1], В. Б. Торшин[2], Н.А. Шукаловская[3], В.Е. Копытин[4], М.К. Комаров[4], В.М. Китаев[5], С.С. Большаков[5], А.Н. Нефедов[6], Р.В. Долгих[6], А.Г. Семенов[7], С.В. Квартник[8], А.Е. Гранкин[8]

[1]Российский научно-инженерный центр «Росэлектрохимкомплекс-защита» (РНИЦ РОСЗАЩИТА), г. Коломна,
[2]ФГУП « НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Москва,
[3]Московский государственный областной социально-гуманитарный институт (МГОСГИ), г. Коломна,
[4]ЗАО «ЭХЗ», г. Тула, [5]ЗАО «Химсервис», г. Новомосковск, [6]Филиал НТЦ АО «КазТрансОйл», г. Алматы, [7]ООО «ЭЛКОН», г. Кишинев, [8]НПП «ДОН», г. Ростов на Дону
Почт.адрес РНИЦ РОСЗАЩИТА: 140483, Моск.обл., Коломенский р-н, пос. Радужный, АЯ-5, Синько В.Ф., Тел.: 8 916 24 24 667, vfsinko@yandex.ru

В настоящее время в России является актуальной проблема защиты от коррозии внутренних поверхностей стальных трубопроводов различного назначения. Если новые трубопроводы, особенно технического назначения, можно защитить от коррозии ингибиторами коррозии, то на действующих трубопроводах ингибиторы не эффективны. Что касается защиты от коррозии строящихся водоводов больших диаметров цементно-песчаными покрытиями (ЦПП), то даже в СССР при строительстве крупнейшего в мире водовода «Астрахань-Мангышлак» диаметром 1220 мм, сталь 17Г1СУ, из 1041 км была защищена ЦПП внутренняя поверхность только на одном километре.

С 70-х годов 20 века и по настоящее время, нами разрабатывается и внедряется комплексная электрохимическая защита с электрохимическим формированием защитных покрытий на внутренних поверхностях действующих трубопроводов из ионов, содержащихся в различных водах: речных морских, подтоварных, сырьевых, йодо-бромных.

Говоря о механизме электрохимического формирования защитных плёнок, покрытий мы использовали те знания, которые дали нам Томашов Н.Д., Красноярский В.В., Фархадов А.А. и др. исследователи, единственно, что можно добавить, что здесь действует ряд законов: двойного электрического слоя, электронейтральности, электроосмоса, Ома, Фарадея и др.

Известно, что катодное образование плёнок карбонатов связано с нарушением солевых равновесий бикарбоната кальция и растворимых

солей магния при подщелачивании приэлектродного пространства. При этом равновесие смещается в сторону увеличения концентраций анионов гидроксила и карбоната. Формирование защитных плёнок и покрытий обусловлено следующими реакциями:

$O_2 + 4e + 2H_2O \rightarrow 4OH^-$ или

$2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$, образовавшиеся ионы ведут к процессу нейтрализации анионов бикарбоната:

$HCO_3 + OH^- \rightarrow H_2O + CO_3^{--}$, при этом ион кальция образует нерастворимый в воде карбонат, который осаждается на катоде:

$Ca^{++} + CO_3^{--} \rightarrow CaCO_3$.

Осаждение на катоде гидроокиси магния происходит за счёт осаждения ионов магния анионами гидроксила:

$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2$.

В настоящем материале приводятся основные сведения о средствах электрохимического формирования (ЭХФ) защитных покрытий (ЗПо), мониторинга за эффективностью работы средств ЭХФ ЗПо, химические составы вод, покрытий и структуры защитных плёнок и покрытий на водоводе «Астрахань-Мангышлак» с Волжской водой, на Таганрогском автомобильном заводе, с морской Азовской водой, на Троицком и Небит-Дагском йодных заводах, с йодо-бромными сверхвысокоминерализованными водами, где скорость внутренней коррозии достигала 20 мм/год.

Благодаря выполненным исследованиям, разработкам, изготовлениям, опытно-промышленным испытаниям, внедрениям и эксплуатации средств внутренней комплексной электрохимической защиты (ВКЭХЗ) и мониторинга за эффективностью работы ВКЭХЗ получены хорошие технические и экономические показатели, в т.ч. по сформированным электрохимическим способом, из ионов, содержащихся в водах, защитным покрытиям. При этом на йодо-бромной воде скорость коррозии снижена в 200 раз, а на речных водах в 5-10 раз. При этом на речных водах снижена их коррозионная агрессивность и улучшено качество воды. В Волжской воде снижено существенно количество микроорганизмов и биообрастаний. На водоводах диаметра 1220 мм экономический эффект достигает 1 мил.руб. на 1 км только за счет увеличения срока службы стальных трубопроводов в 2 раза.

РАЗРАБОТКА, СОЗДАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ КОНСТРУКЦИЙ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ ТРУБ

Сироткин С.Н., Воронина Т.А., Прочухан И.А., Кузнецов Н.М., Саламатов Г.А., Савельев С.А.

ООО «НТЦ «Трубметпром»
484085, г. Челябинск, ул. Танкистов, 189-Б, тел./факс (351)771-39-36;
e-mail: Ntctrubmetprom@mail.ru

Процессы электрохимического обезжиривания труб от технологических смазок имеют важное значение, так как от степени очистки зависит качество выпускаемой продукции, выход годного и возможность проведения последующих операций: термообработки, нанесения гальванических покрытий, напыления и т.д.

При электрохимической обработке (ЭХО) внутренней поверхности труб возникают определенные трудности, связанные с необходимостью подвода тока внутрь трубы для осуществления процесса ЭХО.

Конструкции применяемых установок электрохимической обработки (полирование, обезжиривание) предполагают подвод тока к трубе посредством скользящего контакта. В зоне этого контакта возможно искрение вплоть до образования дуги, что приводит к сквозному прожогу стенки трубы. Поверхность при этом приходит в негодность, что часто приводит к браку. Величина этого брака может составлять 1÷2%.

Для устранения этого вида брака на трубных заводах освоен биполярный способ электрохимической обработки труб. Он также стал применяться для электрохимической обработки ленты, проволоки и других длинномерных изделий. Биполярный способ ЭХО исключает возможность появления брака по прижогам и позволяет получать высокое качество поверхности изделия.

Для очистки внутренней поверхности труб электрохимическим способом нами были разработаны биполярные электроды специальной конструкции, обеспечивающие возможность осуществления электрохимического процесса очистки поверхности без внешнего контактного токоподвода к трубе (патент РФ № 103361 от 10.04.2011г., патент РФ №113739 от 19..10.2011).

Один из вариантов конструкции подвижного биполярного электрода представлен на рис.1.

Электрод 1 состоит из анода 2 и катода 3, разделённых изолятором 4. Высота изолятора 4 совместима с внутренним диаметром обрабатываемого изделия, сам изолятор выполнен в виде винтовой поверхности, а

анод 2 и катод 3 повторяют аналогичную винтовую линию, что позволяет сделать минимальным зазор между ними и трубой. Подвод тока к электроду 1 от кабеля 5 осуществляется через штекерный герметичный разъем, одна половина которого закреплена на кабеле, а вторая на электроде 1. Ответная часть штекерного разъема закреплена на электроде в виде проводников, разделенных изолятором. Снаружи на проводнике имеется изоляция 8 и дополнительный изолятор 9, в передней части электрода 1 установлен изолятор 10.

Технический результат заключается в том, что подвижный биполярный электрод, выполненный в виде винтовой спирали, позволяет исключить применение скользящих внешних контактов с наружной поверхностью трубы, тем самым исключить возможность появления прижогов, царапин и других дефектов, а также значительно уменьшить сопротивление прокачки электролита и улучшить равнодоступность и равномерность обработки внутренней поверхности трубы.

Устройства для электрохимической обработки внутренней поверхности труб, согласно патентам РФ № 103361 и № 113739 были изготовлены, смонтированы в автоматизированной установке удаления технологической смазки с наружной и внутренней поверхности труб УТС-1, испытаны и внедрены в ООО НТЦ «Трубметпром» и ООО «Элемаш-СТП», г. Электросталь. Результаты испытаний подтвердили высокие технические и технологические характеристики электродов разработанной конструкции.

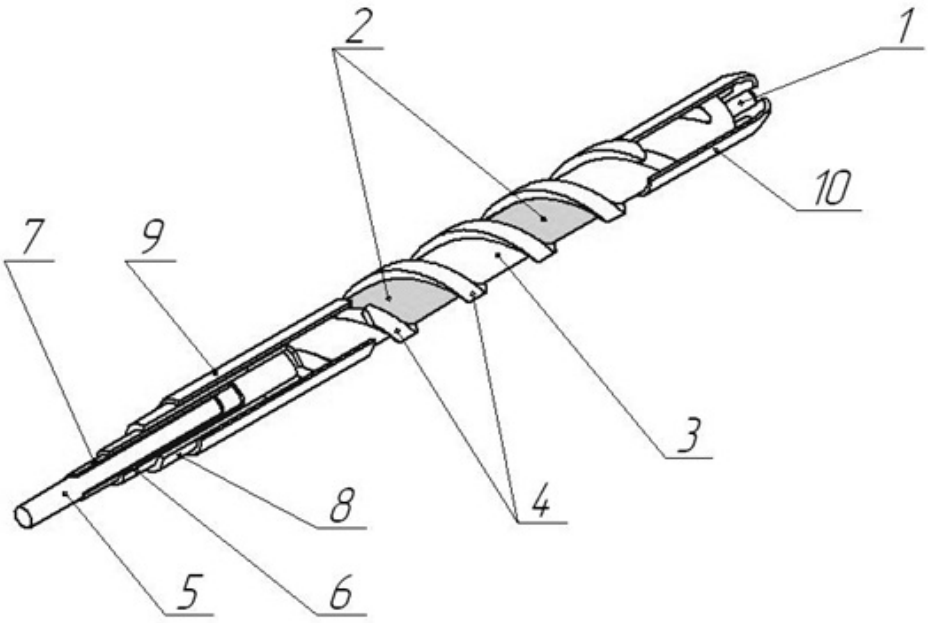


Рис. 1

РАЗРАБОТКА, СОЗДАНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ УСТАНОВКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НАРУЖНОЙ И ВНУТРЕННЕЙ ПОВЕРХНОСТИ НЕРЖАВЕЮЩИХ ТРУБ

Сироткин С.Н., Воронина Т.А., Скомороха Е.В., Егоров М.В., Прочухан И.А., Саламатов Г.А.

ООО «НТЦ «Трубметпром», ООО «Элемаш-СТП»
454085, г. Челябинск, ул. Танкистов, 189-Б, тел./факс (351)771-39-36;
e-mail: Ntctrubmetprom@mail.ru

Разработан техпроект, создана, изготовлена, прошла испытания в ООО НТЦ «Трубметпром» и внедрена на ООО «Элемаш-СТП» (г.Электросталь) автоматизированная установка УТС-1.

Автоматизированная установка не имеет аналогов ни в отечественной, ни в зарубежной практике, что подтверждено 5-ю Патентами РФ.

Назначение: Предназначена для удаления технологической смазки с наружной и внутренней поверхности труб ответственного назначения для атомной промышленности с целью очистки поверхностей труб от смазки после холодной прокатки на станах типа ХПТ, KPW.

Обработке подлежат трубы Ø15÷50 мм длиной 1,5÷7,0 м из высоколегированных нержавеющих аустенитных специальных марок сталей типа 12Х18Н10Т, 08Х18Н12Т, 42ХНМ, 06Х16Н15М2Г2ТФР-ИД; ферритно-мартенситных сталей типа 12Х12М1БФР-Ш; жаропрочных сталей типа ХН35ВБ-ВД, никелевых сплавов.

Область применения: предприятия – производители и потребители труб атомной, машиностроительной и металлургической промышленности.

Преимущества: установка автоматическая; высокое качество очистки наружной и внутренней поверхности труб; надежность, универсальность; увеличение выхода годного до 100%; экономия материалов; снижение энергоемкости; повышение производительности; упрощение и ускорение производственного цикла; экологическая безопасность и малоотходность процесса очистки; улучшение условий труда; охрана окружающей среды; замена импорта.

В установке для очистки внутренней и наружной поверхности заложен метод электрохимической очистки (ЭХО) (патент РФ № 2411310, 2011г., патент РФ № 1612645) с использованием биполярных электродов специальной конструкции (патент РФ № 103361, 2011г.). Для сдува электролита, промывки и сушки поверхности используется вихревой метод (патенты РФ № 2355484, 2009 г.; № 2391151, 2010 г.).

Разработанная технология ЭХО является малоотходной, энергосберегающей, экологически безопасной и в сравнении с известными технологиями щелочного обезжиривания позволяет: значительно интенсифицировать процесс очистки с одновременным улучшением качества; снизить концентрацию применяемых химреактивов в 10÷15 раз; снизить расход промывной воды в 5÷10 раз; снизить энергозатраты в 2÷3 раза; улучшить условия труда; решить экологическую проблему (исключить применение ПАВ и опасных органических растворителей); проводить процесс в незагрязненном объеме электролита (продукты окисления выпадают в осадок); значительно сократить простои агрегатов на очистку ванн обезжиривания за счет увеличения работоспособности электролита.

Разработанная технология ЭХО внедрена на Петербургском заводе прецизионных сплавов для ЭХО микроленты магнитной записи, на Челябинском автомеханическом заводе для обезжиривания автомобильных клапанов, опробована на ряде предприятий для обезжиривания различных видов металлопродукции.

Для удаления технологических смазок с поверхности труб при значительном загрязнении более 100 мг/м^2, а также для более качественной очистки в комплексе УТС-1 предусмотрено комбинирование процессов ЭХО и струйной вихревой обработки: пыжевание внутренней поверхности труб; струйная обработка в вихревой камере; электрохимическая очистка; промывка и сушка в вихревых камерах. Установка обеспечивает очистку поверхности от всех технологических смазок, применяемых при прокатке труб (Blasomil CMP, Blasoform BFX200, Blasocut 4000CF, TDN86, TDN81, хлорпарафин др.).

Установка выполнена на уровне европейских стандартов, оснащена системой автоматического управления, обеспечивающей полную автоматизацию всех процессов по удалению смазки с поверхности труб.

Технические характеристики: наружный диаметр труб – 15÷50 мм; внутренний диаметр труб (min) –13 мм; длина труб – 1500÷7000 мм; производительность –160÷200 м/час; плотность тока – 5÷30А/дм^2.

Проведена презентация установки в Челябинске для ряда предприятий Минатома, машиностроительной и металлургической отраслей.

СОЗДАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ СТРУЙНОГО КАВИТАЦИОННО-ВИХРЕВОГО МЕТОДА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СМАЗКИ С ПОВЕРХНОСТИ ДЛИННОМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Сироткин С.Н., Цветов А.Л., Воронина Т.А., Прочухан И.А., Скомороха Е.В., Егоров М.В.

ООО «НТЦ «Трубметпром», ООО «Элемаш-СТП»
484085, г. Челябинск, ул. Танкистов, 189-Б, тел./факс (351)771-39-36;
e-mail: Ntctrubmetprom@mail.ru

Известные традиционные методы поверхностной обработки длинномерных изделий из металлов и сплавов являются энергоемкими, энергозатратными, низкопроизводительными, кроме того, приобретение стандартных линий, в т.ч. импортных, создает проблемы на следующем этапе, когда требуется решение вопросов экологии, в т.ч. очистки стоков от приобретенных линий и установок.

Инновационные разработки с применением струйного кавитационно-вихревого (СКВ) метода после проведенных испытаний показали возможность реализации и широкого внедрения нового поколения установок очистки поверхности труб, не только в России, но и за рубежом.

Сущность СКВ метода очистки цилиндрического длинномерного изделия заключается в следующем: изделие пропускают через тороидальную камеру с выходным соплом, в которую подают вращающийся поток моющей жидкости и создают турбулентность потока в сопле путем применения кольцевых канавок на его внутренней поверхности, в тороидальную камеру добавляется сжатый воздух в количестве 10÷30% от объема подаваемой моющей жидкости. При подачи сжатого воздуха в тороидальную камеру происходит его смешивание с моющей жидкостью и образование жидкостно-воздушной смеси, поток которой в сопле камеры обеспечивает возникновение эффекта, подобного кавитации.

СКВ метод и устройство его реализации, включающее тороидальную камеру, внедрены на ОАО «Первоуральский новотрубный завод» в агрегате очистки компрессорных труб Ø4-8 мм.

Уникальность данного технического решения состоит в том, что созданные универсальная технология и оборудование нового поколения модульного типа на основе разработанного СКВ метода (патент РФ №2355484, 2009 г.), позволяют комплексно подойти к решению проблем, связанных с очисткой поверхности труб, независимо от состава и природы обрабатываемых металлов и сплавов, дают возможность использо-

вания установок в поточном производстве. Данное техническое решение гарантированно обеспечивает высокое качество очистки как нержавеющих сталей и сплавов, так и цветных металлов и их сплавов: титановых, молибденовых, циркониевых, медных и др., что не представлялось возможным при существующих химических, электрохимических и других видах обработки и требовало отдельного оборудования и технологий для разных металлов и сплавов.

Применение разработанных ООО НТЦ «Трубметпром» установок и вихревых камер на основе СКВ метода, не только на финишных, но и на промежуточных операциях, может существенно повысить качество и выход годных труб особо ответственного назначения, значительно снизить энергозатраты и экологическую нагрузку, отказаться от целого ряда вредных и дорогостоящих химреактивов и процессов.

Особенно следует подчеркнуть возможность применения данного инновационного решения при создании поточных линий производства труб и других цилиндрических изделий для атомной энергетики.

ТРЁХВАЛЕНТНОЕ ХРОМИРОВАНИЕ ИЗ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

Солодов А.С., Солодов М.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, rota2@yandex.ru

В настоящее время хромирование является один из самых распространенных и востребованных процессов в гальванотехнике. Хромирование широко применяют для защиты от коррозии и снижения механического износа различных машин, механизмов, приборов и бытовых изделий, декоративной отделки, а также для получения высокой твердости режущих инструментов. Высокая твердость, износостойкость, низкий коэффициент трения, жаростойкость и высокая химическая устойчивость обеспечивают деталям, покрытым хромом, высокую износостойкость даже в тяжелых условиях эксплуатации.

Вместе с тем известно, что традиционное хромирование на основе шестивалентного хрома из-за высокой токсичности и канцерогенных свойств относится к экологически опасному гальваническому производству 1-го класса. Замена опасных стандартных электролитов хромирования на безопасные на основе трехвалентного хрома является одной из приоритетных задач современной гальванотехники.

С целью сокращения вредного влияния шестивалентного хрома были разработаны водные электролиты на основе трехвалентного хрома. Электролиты на основе Cr (III) имеют весьма ограниченное практическое применение. Электролиты недостаточно стабильны и не позволяют получать покрытия большой толщины. Кроме того, качество отделки, стоимость и предполагаемая сложность операций мешают их промышленному внедрению. Проведение процесса хромирования из ионной жидкости может обеспечить преодоление этих проблем.

Стратегическое значение хрома является причиной того, что использование новых перспективных растворителей на основе ионных жидкостей в качестве электролита для осаждения хрома является очень актуальным.

Ионные жидкости – это низкотемпературные расплавы органических солей. Среди ионных жидкостей выделяют глубокие эвтектические растворители, которые обладают сравнительно низкой стоимостью. Приготовление ионных жидкостей на основе эвтектик включает в себя только простое смешивания двух компонентов при умеренном нагревании. Это обеспечивает сравнительно низкую стоимость по отношению к другим ионным жидкостям.

В работе нами использовалась ионная жидкость на основе холин хлорида. Ионные жидкости на основе эвтектик холин хлорида могут легко эксплуатироваться в условиях окружающей среды. Они относятся к экономически жизнеспособным ионным жидкостям, которые могут быть использованы в промышленных масштабах. Свойства новых электролитов на основе ионных жидкостей могут также обеспечить высокие стандарты здоровья и безопасности работников на рабочих местах, т. е. устранение вредных паров и существенное сокращение использования токсичных веществ.

Электроосаждение хромовых покрытий осуществляется из ионной жидкости на основе холин хлорида и хлорида хрома (III) с использованием нерастворимых анодов. Хром может быть осажден на различные подложки (сталь, медь, никель). Процесс осаждения проводили при температуре от 40 до 50ºС. Предварительную обработку образцов проводили по стандартной методике для процесса хромирования. Осаждение проводили при плотности тока от 10 до 20 А/дм^2. После проводили термообработку при Т = 300 ºС в течении часа для повышения твердости хромовых покрытий с 600 до 1300 HV. Из ионной жидкости хром осаждается без трещин. Введение специальных добавок приводит к осаждению мелкокристаллического черного хрома.

Использование ионной жидкости позволяет сделать процесс электроосаждения хрома экологически чистым, и заменить текущие электролиты на основе хромовой кислоты. Тем не менее, необходимы дальнейшие исследования для получения блестящих хромовых покрытий, которые смогут конкурировать с покрытиями, полученными из водных растворов на основе шестивалентного хрома.

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ ДЕНДРИТНЫХ ОСАДКОВ МЕТАЛЛОВ ИЗМЕНЕНИЕМ ТОКОВОЙ НАГРУЗКИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ

Степанов А.Е., Миков А.В., Резникова О.Г., Мурашова И.Б., Даринцева А.Б.

ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н.Ельцина», Екатеринбург, ул. Мира, 19, (343)375-44-63, a.b.darintseva@ustu.ru

Металлические электролитические порошки, широко применяемые в промышленности, получают, как правило, в условиях гальваностатического электролиза. По мере роста осадка меняется его структура с тонкой дендритной на более упрощенную, вплоть до глобулярной. Остановить нежелательное огрубление структуры осадка можно, сокращая период между съемами его с катода. Однако это приводит к возрастанию доли ручного труда и повышению удельного расхода электроэнергии. Анализ динамики процесса электролиза с помощью модели роста на цилиндрическом электроде показывает, что с увеличением площади фронта его роста и снижением соответствующей плотности тока $i_{Ф.Р}$ структура осадка изменяется на более грубую. Проведение электролиза вплоть до падения катодного перенапряжения (0,54-0,59 В для меди и 0,1-0,15 В для цинка) приводит к кристаллизации на фронте роста плотных глобул и огрублению осадка.

Предлагаемый способ корректировки структуры дендритного осадка состоит в ступенчатом изменении катодной плотности тока при заметном замедлении роста дендритов и создании на образовавшемся фронте роста

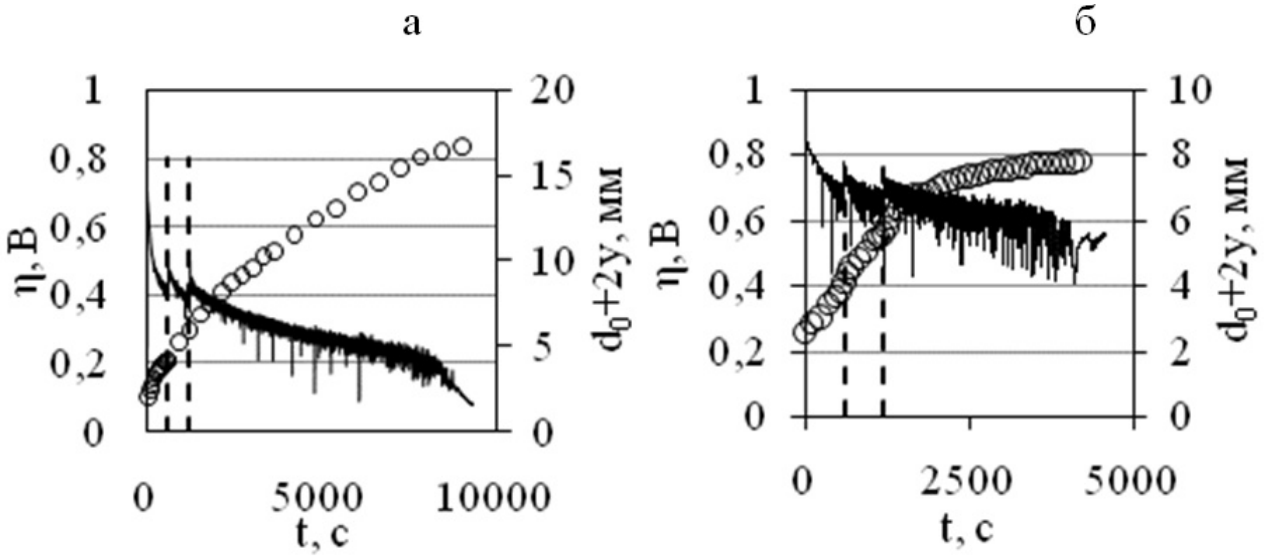


Рис. 1. *Динамика роста дендритного осадка цинка (а) и меди (б): пунктир — время переключения тока*

повышенной плотности тока вплоть до первоначально заданной. Эксперимент по изучению динамики развития дендритных осадков меди проводили в сульфатном электролите с концентрацией металла 16 г/л; цинка в цинкатном электролите, 10 г/л по Zn^{2+}. Через 10 и 20 минут от начала электролиза подавали импульсы тока (рис. 1). Величину импульса тока рассчитывали по результатам обработки видеозаписи развития дендритного осадка на электроде.

Повышение токовой нагрузки до создания первоначальной плотности тока на фронте роста осадка поднимает катодное перенапряжение, ускоряет процесс удлинения дендритов и приводит вновь к кристаллизации тонких разветвленных частиц.

По результатам хронопотенциометрии и видеозаписи на основе модели роста дендритного осадка на боковой поверхности цилиндрического электрода провели расчет изменения структурных параметров – радиуса вершин дендритов $r_в$ и плотности размещения вершин на фронте роста N. Распределение по радиусам вершин дендритов представлено на рис. 2.

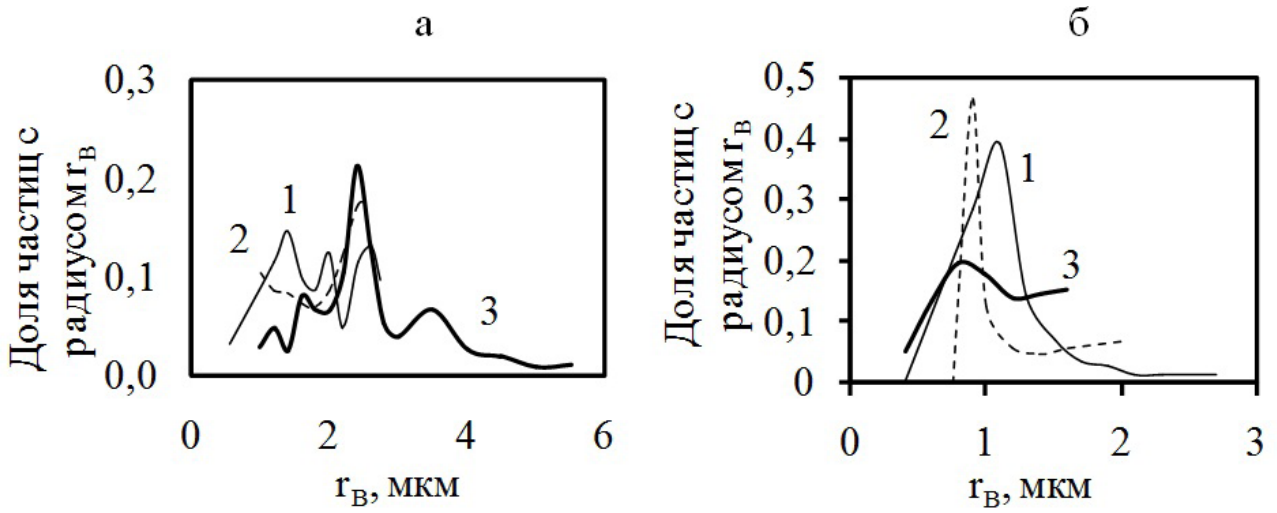


Рис. 2. *Распределение по радиусам вершин дендритов цинка (а) и меди (б) при переключении тока: 1 – в отсутствии; 2 – 1; 3 – 2*

В осадке меди при двухимпульсном электролизе преобладают частицы с радиусом вершин меньше 1 мкм, в то время как в тех же условиях цинк дает осадок, состоящий из частиц радиусом 2,5 мкм.

В ходе проведения импульсного электролиза порошок не огрубился, в нем преобладают частицы близкие по размерам. Используя такой режим проведения процесса можно добиться значительного увеличения периода наращивания осадка с сохранением его структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №11-03-00226

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Теплов А.А., Цетлин М.Б., Круглов В.С., Михеева М.Н., Конарев А.А., Платонов Г.Л., Головкова Е.А., Абузин Ю.А., Шайтура Д.С.

НИЦ «Курчатовский институт», Россия, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1, тел. 84991969521, e-mail: teplov@isssph.kiae.ru

Квазикристаллические материалы благодаря своим уникальным свойствам могут использоваться для повышения износостойкости инструмента, снижения трения в подшипниках, а также применяться в качестве защитных гидрофобных покрытий в различных отраслях промышленности. Однако известные способы получения квазикристаллических пленок (послойное магнетронное распыление на переменном токе, катодное распыление в ячейке Пеннинга, распыление с помощью CO_2 лазера с последующим лазерным отжигом) технологически сложны, трудоемки и требуют дорогостоящего специального оборудования. Поэтому возникает задача в разработке более технологически простого и дешевого метода получения плёнок или покрытий из квазикристаллических материалов.

Нами проведены исследования по разработке электрохимического метода получения композиционных покрытий с использованием квазикристаллического порошка состава $Al_{65}Cu_{23}Fe_{12}$ со средним размером частиц 6,0 мкм. Электрохимическое осаждение последнего проводили при катодной плотности тока 1–2 А/дм^2 на медную подложку в электролите никелирования с концентрацией $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ 25-30 г/л при температуре 18-22ºС и перемешивании электролита в присутствии поверхностно-активных веществ, обеспечивающих седиментационную устойчивость квазикристаллического порошка.

Содержание квазикристаллической фазы в покрытии определяли на установке D8 Advance фирмы «Брукер» с помощью программы TOPAS 3.0. Угол смачиваемости покрытия определяли по компьютерному изображению с помощью аппроксимации формы капли сферой с известным центром и радиусом.

Показано, что содержание квазикристаллов в композиционном покрытии и качество покрытия зависят от состава электролита и условий электролиза, а также размера частиц и способа получения квазикристаллического порошка. Так, увеличение концентрации сульфата никеля до 70 г/л, а также повышение температуры электролита до 50ºС, среднего размера частиц квазикристаллического порошка до 20 мкм и его концентрации выше 70 г/л приводят к снижению содержания квазикристаллов

в композиционном покрытии до 12,2-20,0 % и ухудшению его качества.

В результате проведенных исследований найдены условия электроосаждения, позволяющие получать несмачиваемые композиционные квазикристаллические покрытия с содержанием квазикристаллов 30-42 %. Типичная рентгенограмма таких покрытий со штрих-рентгенограммой квазикристаллической фазы приведена на рис 1.

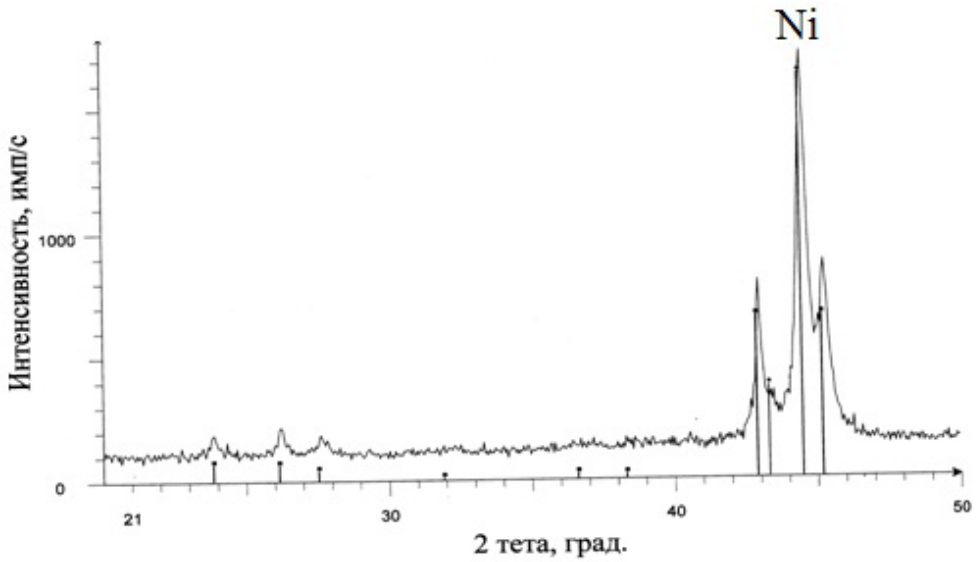


Рис. 1. *Рентгенограмма композиционного квазикристаллического покрытия*

Характерной особенностью полученных композиционных квазикристаллических покрытий является их гидрофобность, оцененная по углу смачиваемости каплей дистиллированной воды.

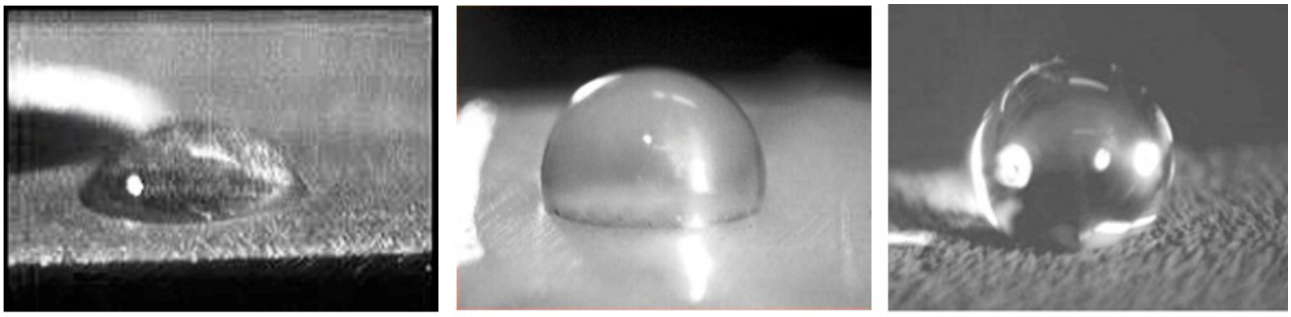


Рис. 2. *Фотографии капли дистиллированной воды на поверхности медной подложки (а), тефлона (б) и композиционного квазикристаллического покрытия (с)*

На рис. 2 показано, что капля на квазикристаллическом покрытии представляет собой слегка искаженную сферу и скатывается при наклоне образца. При этом угол смачиваемости не определяется. Для медной подложки и тефлона, характеризующегося предельно высокой гидрофобностью, угол смачиваемости составляет соответственно 64,5±1˚ и 108,5±˚.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ МЕДИ НА КОМПОНЕНТЫ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУР

Тураев Д.Ю.[1], Гвоздев В.А.[2], Бундина В.А.[3], Валеев А.С.[4], Кругликов С.С.[5]

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, тел: 8-495-978-56-51[3], 8-905-519-74-77[1], 8-916-616-96-99[5];
ОАО "НИИМЭ", 124460, Москва, Зеленоград, 1-й западный проезд, д. 12, стр. 1, тел.: 229-70-35, факс: 229-70-35[2,4]

В микроэлектронике осаждение меди на слой меди проводят из сернокислого электролита с органическими добавками [1], для лучшего распределения осаждаемого слоя меди по поверхности, однако, органические вещества включаются в слой меди и ухудшают ее электропроводность. Известны комплексные электролиты для осаждения меди, однако, они содержат катионы щелочных металлов и органичекие добавки, что нежелательно.

Разработанный электролит состава: 0,2М $CuSO_4x5H_2O$ + 0,4М ЭДТУ + этиловый спирт 20 мл/л + лаурилсульфат аммония 1,0 г/л + раствор аммиака до pH=10 [2] позволил получить качественное медное покрытие толщиной 0,2-0,3 мкм на зеркальном слое из кобальта при t=18-23ºC и $i_к$=0,4-0,8 А/дм^2. По производственной технологии слой кобальта толщиной 0,05 мкм покрывается сверху слоем TiN толщиной 0,01мкм, на который, как показали исследования, осадить тонкое качественное медное покрытие оказалось невозможным. Решить эту проблему можно двумя способами: 1) удалить слой TiN со слоя кобальта в растворе, состава: 80-100 мл NaOH 100 г/л + 20-30 мл H_2O_2 30% масс + 0-1,0 г/л лаурилсульфата натрия, t=18-20ºC, t=15-20 мин и, 2) анодно обработать слой TiN в растворе NaOH (~100 г/л) при i_a=3 А/дм^2, t=20 мин и t=18-23ºC. Наиболее подошел 1-й способ.

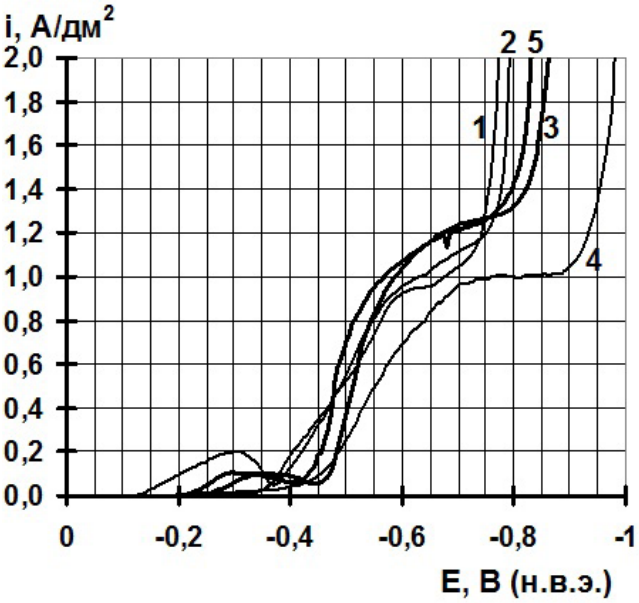


Рис. 1. *Катодные поляризационные кривые выделения меди из комплексного электролита меднения состава: 0,2М $CuSO_4x5H_2O$ + 0,4М ЭДТУ + NH_3 при различных значениях pH: кр. 1 - pH = 7,25; кр. 2 - pH = 8,8; кр. 3 - pH = 9,9; кр. 4 - pH = 10,8; кр. 5 - pH = 10, в электролит дополнительно введен этиловый спирт 20 мл/л и лаурилсульфат аммония 1,0 г/л; Скорость развертки потенциала 0,5 мВ/с, электрод сравнения хлорид-серебряный*

Катодные поляризационные кривые осаждения меди из электролита меднения с различным значением pH были сняты с целью установить верхний предел рабочей плотности тока и исследовать влияние вводимых добавок на процесс электроосаждения меди, см. рис. 1., из которого следует, что: 1) рабочий диапазон плотностей тока ≤1 А/дм^2, 2) добавка этилового спирта с лаурилсульфатом аммония практически не влияет на процесс электроосаждения меди, т.к. кривые 3 и 5 (выделены жирными линиями) идут практически параллельно друг другу, их наклон в области потенциалов осаждения металлической меди одинаков. Далее осаждали тонкий слой меди из разработанного электролита на промышленные образцы при оптимальных режимах электролиза и смотрели их под электронным микроскопом, рис. 2.

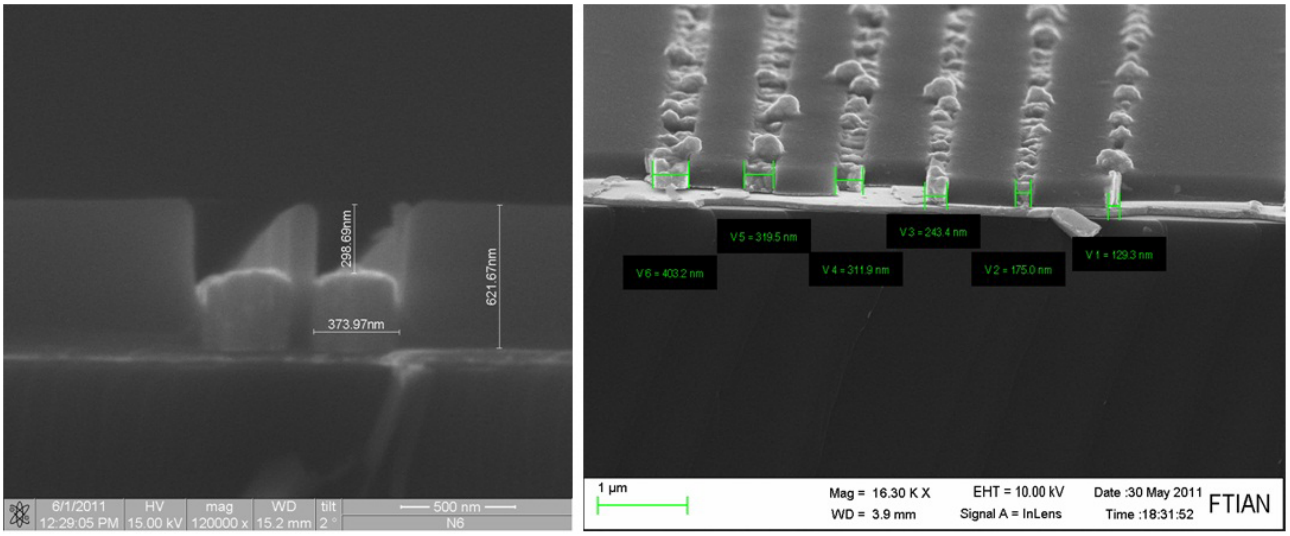


Рис. 2. *Осаждение меди на микроэлектронные сруктуры на подслой из кобальта (слева) и меди (справа). На поперечных срезах показаны медные проводники в канавках, разделенные перегородкой из изолятора*

Получены медные проводники толщиной 0,32 мкм (рис. 2). Небольшое переполнение (рис. 2, фото справа) вызвано трудностью определения на этом образце значения величины площади поверхности открытого металла.

Литература

1. Патент US 7,815,786 B2. Copper electrodeposition in microelectronics. Vincent Paneccasio, Jr., Madison, CT (US); Xuan Lin, Northford, CT (US); Paul Figura, Orange, CT (US); Richard Hurtubise, Clinton, CT (US). Заявлено 28.08.2007, опубликовано 19.10.2010.

2. Электролит и способ осаждения меди на тонкий проводящий под¬слой на поверхности кремниевых пластин. Кругликов С.С., Валеев А.С., Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., заявка RU №2012156094. Заявлено 25.12.2012.

Авторы выражают благодарность работникам ОАО "НИИМЭ", ОАО "Микрон" и ФТИАН, предоставившим исходные образцы и фотографии под электронным микроскопом.

АНАЛИЗ И СИСТЕМАТИЗАЦИЯ СПОСОБОВ ПРОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ ДЛЯ ОБРАБОТКИ РАСТВОРОВ И ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Тураев Д.Ю.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, тел: 8-905-519-74-77, e-mail: membr_electr@mail. ru, membraneelectrolysis@yandex.ru, http://membraneelectrolysis.narod.ru

Систематизация способов обработки методом мембранного электролиза растворов и электролитов, применяемых в гальваническом производстве, позволяет оценить возможности мембранного электролиза при постепенном ступенчатом усложнении простейшей электрохимической системы (цепи), состоящей из двух электродов и расположенного между ними одного электролита.

Ступень 1: Безмембранный электролиз (или электролиз в однокамерной ячейке). Пригоден для простейших операций с растворами электролитов, когда допускается контакт обрабатываемого раствора с катодом и с анодом. Используется для утилизации растворов электролитов с выделением тяжелых металлов (Ag, Cu, Pb, Cd, Sn, Ni, Zn) и окисления токсичных веществ (формальдегид, цианид-ионы).

Ступень 2: Электролиз в двухкамерной ячейке с одной ионообменной (катионообменной или анионообменной) мембраной. Используется, когда не допускается контакт обрабатываемого раствора или электролита с катодом или с анодом по отдельности. Позволяет удалить из раствора катионную (в виде металла или в виде концентрата) или анионную (в виде соответствующих кислот) составляющую раствора. Применяется для регенерации, рекуперации и утилизации растворов и электролитов. Последовательное применение двух мембранных электролизеров с разными мембранами увеличивает эффективность внедрения мембранного электролиза на гальваническом участке с целью не допустить попадания токсичных веществ в сточные воды гальванического предприятия. Например, на линии хромирования первый двухкамерный мембранный электролизер с катионообменной мембраной, установленный в рабочую ванну, используется для регенерация электролита хромирования, а второй двухкамерный мембранный электролизер с анионообменной мембраной, установленный в ванну непроточной промывки деталей после операции хромирования (ванна улавливания), используется для извлечение полихромовых кислот из раствора в ванне улавливания.

Ступень 2+: Добавление еще одного электрода в электрохимическую

систему (цепь): электрод-раствор-мембрана-раствор-электрод приводит к возможности осуществления одновременного протекания процессов электролиза (ступень 1) и мембранного электролиза (ступень 2). Применение трехэлектродной схемы в двухкамерном электролизере с катионообменной мембраной позволяет из щелочного обрабатываемого раствора одновременно удалить ионы тяжелых и щелочных металлов.

Ступень 3: Электролиз в трехкамерной ячейке с двумя ионообменными мембранами. Может использоваться для проведения электродиализа с целью обессоливания некоторых растворов. Применяется для обработки (регенерации и рекуперации) растворов электролитов, непосредственный контакт которых с катодом и с анодом нежелателен, например, при регенерации раствора пассивации цинка на основе соединений трехвалентного хрома. Имеет возможность извлечения из обрабатываемого раствора катионов металлов в виде металла или в виде концентратов, а также извлечения анионной составляющей раствора в виде соответствующих кислот.

Ступень 3+: Трехэлектродная схема в трехкамерной ячейке с двумя ионообменными мембранами может быть представлена в различных вариантах. В частности, один из вариантов применяется для стабилизации процесса электроосаждения хрома из электролитов на основе соединений трехвалентного хрома.

Ступень 4: Электролиз в четырехкамерной ячейке с тремя ионообменными мембранами. Может использоваться для проведения электродиализа с целью обессоливания растворов. Сохраняет все возможности мембранного электролиза в трехкамерном электролизере. Появляется дополнительная функция - возможность концентрирования катионной или анионной составляющей раствора в виде соответствующих растворов в случае нежелательности контакта полученных концентратов с катодом или анодом.

Ступень 5: Электролиз в пяти- и более камерной ячейке с четырьмя и более ионообменными мембранами. Имеет все функции и возможности электродиализатора. Широко используется в процессах промышленного и лабораторного электродиализа. Применяется в экспериментальных исследованиях по электродиализу и мембранному электролизу для сложных систем. В гальваническом производстве может найти применение в процессах подготовки чистой воды.

Для обработки (утилизации, рекуперации и регенерации) технологических растворов электролитов гальванического производства наиболее широко используются первые три ступени мембранного электролиза.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОЛИТА ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ТОНКОГО СЛОЯ СПЛАВА КОБАЛЬТ-ФОСФОР И КОБАЛЬТ-ВОЛЬФРАМ-ФОСФОР НА КОМПОНЕНТЫ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУР

Тураев Д.Ю.[1], Гвоздев В.А.[2], Ибрагимов Д.Р.[3], Цуканова О.Ю.[4], Валеев А.С.[5], Кругликов С.С.[6]

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, тел: 8-495-978-56-51[3], 4), 8-905-519-74-77[1], 8-916-616-96-99[6];
ОАО "НИИМЭ", 124460, Москва, Зеленоград, 1-й западный проезд, д. 12, стр. 1, тел.: 229-70-35, факс: 229-70-35[2, 5]

В микроэлектронике осаждение тонкого (~0,05-0,1 мкм) слоя сплавов кобальта (Co-P и Co-W-P) на поверхность тонких (~0,3 мкм) медных проводников используется для предотвращения миграции атомов меди в тонкий (~0,1-0,5 мкм) слой диэлектрика, отделяющего медные проводники друг от друга и от слоя кремния с сформированными на нем p-n переходами.

В гальваническом производстве для электроосаждения сплава Co-P и Co-W-P используются электролиты, содержащие сульфат или хлорид кобальта, органические поверхностно-активные вещества, а процесс электроосаждения проводят при повышенной температуре.

Для микроэлектронных устройств предпочтительна комнатная температура, присутствие коррозионно-активных ионов – хлорид-ионов - нежелательно, присутствие нейтральных ионов – сульфат-ионов - излишне, если их можно заменить другими, необходимыми анионами, а введение поверхностно-активных веществ допускается в случае необходимости. С учетом изложенных выше требований, апробированы электролиты для электроосаждения сплава Co-P и Co-W-P на основе ацетата кобальта.

Сплав Co-P осаждали из электролита: Co^{2+} – 1 М, P^{+1} – 0,5 М, C_2H_5OH – 20 мл/л. При t=20-25ºС и iк = 0,2-1,0 А/дм^2 на зеркальном медном подслое можно получить светлые покрытия расчетной толщины 0,05-0,21 мкм.

Сплав Co-W-P осаждали из электролита: Co^{2+} – 0,3 М, P^{+1} – 0,2 М, W^{+6} – 0,1 М, $C_6H_5O_7^{3-}$ (цитрат-анион) – 0,4 М, аммиак до pH=7, t=70ºС и $i_к$ = 1,0 А/дм^2. При увеличении $i_к$ с 0,4 до 1,0 А/дм^2 содержание P в сплаве увеличилось с 3,0 до 3,3 масс. %, а W уменьшилось с 3,1 до 2,6 масс. %. Введение C_2H_5OH – 50 мл/л приводит к увеличению содержания W до 8,2 масс. %, P до 3,9 масс. % и одновременно к уменьшению размера кристаллов сплава. Увеличение в электролите содержания P^{+1} с 0,2 до 0,4 М привело к увеличению содержания в сплаве P с 3,3 до 4,0 масс. % и снижению содержания W с 2,6 до 1,4 масс. %.

На плоских кремниевых пластинах покрытых зеркальным слоем кобальта была проверена возможность получения тонкого медного проводника, защищенного сверху и снизу противомиграционным слоем сплава Co-W-P. Для осаждения сплава Co-W-P расчетной толщины 0,1 мкм использовали электролит: Co^{2+} – 0,25 М, P^{+1} – 0,5 М, W^{+6} – 0,031 М, $C_6H_5O_7^{3-}$ (цитрат-анион) – 0,28 М, C_2H_5OH – 20 мл/л, лаурилсульфат аммония – 1,0 г/л, аммиак до pH=6, t=20ºC и $i_к$ = 0,2 А/дм^2. Слой меди расчетной толщины 0,3 мкм был получен электроосаждением из электролита: 0,2М $CuSO_4x5H_2O$ + 0,4М ЭДТУ + этиловый спирт 20 мл/л + лаурилсульфат аммония 1,0 г/л + раствор аммиака до pH=10, t=18-23ºC, $i_к$=0,6 А/дм^2 [1]. Осаждение проводили следующим образом: сначала на кобальт электроосаждали сплав Co-W-P, потом на этот сплав электроосаждали медь, причем осаждение вели, отступив вниз по высоте образца на ~5мм, потом также, отступив вниз по высоте образца еще на ~5мм, на медь электроосаждали сплав Co-W-P. Полученный образец представлен на рис. 1.

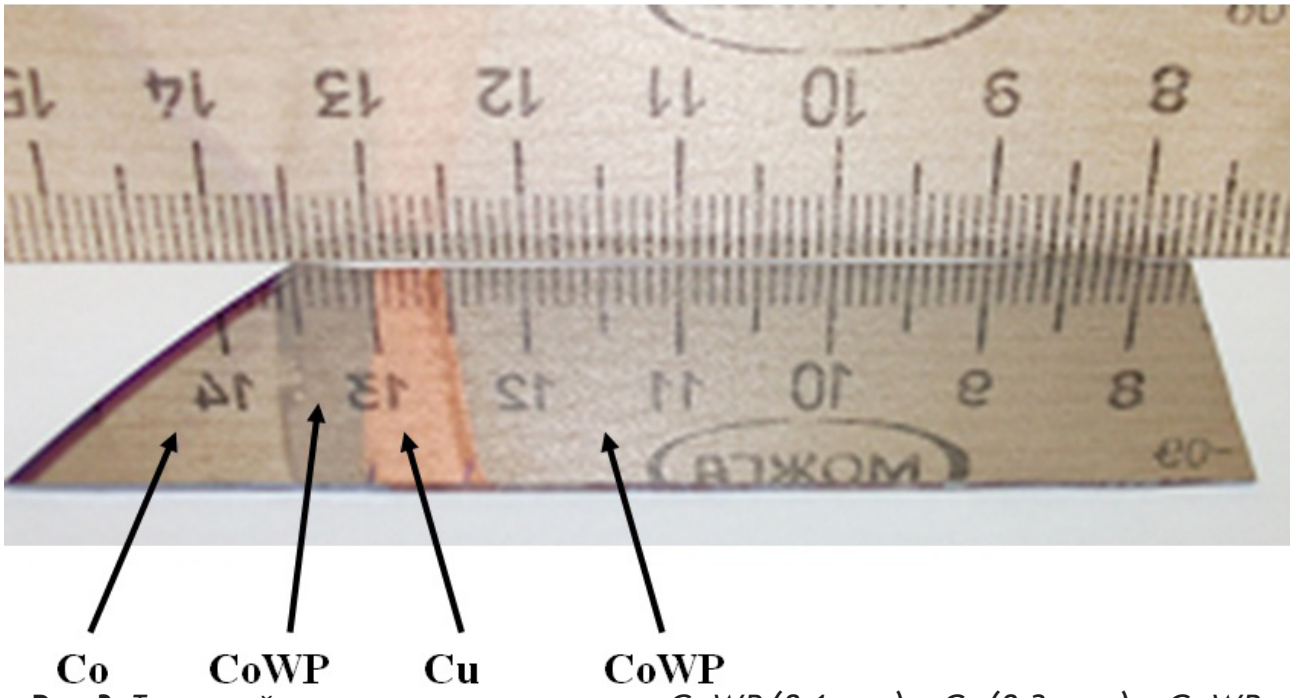


Рис. 2. *Трехслойное зеркальное покрытие CoWP (0,1мкм) – Cu (0,3 мкм) – CoWP (0,1 мкм) полученное на тонком (0,05 мкм) зеркальном кобальтовом слое, нанесенном на кремниевую пластину*

Как видно из рис. 1, предложенные электролиты и режимы электролиза могут быть рекомендованы для получения тонких медных проводников, защищенных со всех сторон сплавом Co-W-P.

Литература

1. Электролит и способ осаждения меди на тонкий проводящий подслой на поверхности кремниевых пластин. Кругликов С.С., Валеев А.С., Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., заявка RU №2012156094. Заявлено 25.12.2012.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК МЕДИ НА КОМПОНЕНТЫ МИКРОЭЛЕКТРОННЫХ СТРУКТУР

Тураев Д.Ю.[1], Гвоздев В.А.[2], Бундина В.А.[3], Валеев А.С.[4], Кругликов С.С.[5]

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, тел: 8-495-978-56-51[3], 8-905-519-74-77[1], 8-916-616-96-99[5];
ОАО "НИИМЭ", 124460, Москва, Зеленоград, 1-й западный проезд, д. 12, стр. 1, тел.: 229-70-35, факс: 229-70-35[2,4]

Миниатюризация микроэлектронных устройств требует получения медных проводников толщиной в сотые доли микрона. Диаметр атома меди равен $2{,}56 \times 10^{-4}$ мкм [1], следовательно, медная пленка, содержащая 100 атомных слоев меди, имеет толщину 0,0256 мкм. Для визуального контроля возможности электроосаждения тончайших слоев меди использовали кремниевую подложку с зеркальным слоем кобальта, как металла, резко отличающегося по цвету от меди, и разработанный электролит состава: 0,2М $CuSO_4 \times 5H_2O$ + 0,4М ЭДТУ + этиловый спирт 20 мл/л + лаурилсульфат аммония 1,0 г/л + раствор аммиака до pH=10 при t=18-23°С [2]. При ВТ (Cu)=100% и $i_к$=1,0 А/дм^2 за 1 мин получается медное покрытие толщиной 0,22 мкм.

При уменьшении $i_к$ ниже оптимальных значений, $i_к$=0,4-0,8 А/дм^2, возможность получения покрытий с неравномерным осажденным слоем меди, заметным визуально, увеличивается при уменьшении расчетной толщины слоя медной пленки, что связано с образованием небольшого количества зародышей кристаллов меди и их преимущественным ростом при низком перенапряжении протекания реакции восстановлении соединений Cu(II) до Cu, а также с протеканием реакции неполного восстановления соединений Cu(II).

При оптимальных значениях $i_к$=0,4-0,8 А/дм^2 можно получить качественные по внешнему виду медные покрытия расчетной толщины 0,05 мкм. При тщательной очистке поверхности зеркального слоя кобальта от защитного слоя TiN электроосаждением можно получить равномерное по внешнему виду медное покрытие расчетной толщины 0,03 мкм. При толщине медного покрытия больше 0,03-0,05 мкм, медное покрытие имеет розовый, медный цвет, если меньше - то желтоватый цвет.

С целью получения равномерного покрытия малой толщины необходимо создать условия, при которых скорость образования зародышей кристаллов меди больше скорости их роста. Для этого необходимо увеличить перенапряжение протекания реакции восстановления соединений Cu(II) до металла за счет, например, увеличения $i_к$. В тоже время известно, что длительное использование чрезмерно высокой ік приводит к образованию шероховатых покрытий и дендритов, что нежелательно. Для предотвращения этого явления в гальванотехнике используется

кратковременный электролиз при высокой $i_к$, а затем $i_к$ уменьшается до номинальных значений и электролиз ведется все оставшееся время при номинальных значениях $i_к$ до получения покрытия необходимой толщины. При уменьшении требуемой толщины покрытия время электролиза уменьшается, и может случиться так, что все количество электричества, которое необходимо для осаждения покрытия требуемой толщины, будет израсходовано при использовании высокой $i_к$.

При получении из указанного выше электролита меднения медных пленок расчетной толщины 0,1 мкм желательно, чтобы $i_к \leq 1\text{-}1{,}5$ А/дм^2, а для расчетной толщины 0,05-0,03 мкм $i_к \leq 1{,}5$ А/дм^2. Возможно получение пленок меди расчетной толщины 0,01 мкм при $i_к \leq 3{,}0$ А/дм^2, однако, данные пленки сильно ослаблены в центральной части образцов. Обычным электролизом ($i_к = 0{,}6$ А/дм^2) получена медная пленка толщиной 119 нм (рис. 1 фото слева), импульсным электролизом (цикл: $i_к = 1$ А/дм^2, $t_{имп.,\,к} = 0{,}1$ с + пауза, $t_{пауза} = 1$ с) - 80,7 нм (рис. 1, фото справа).

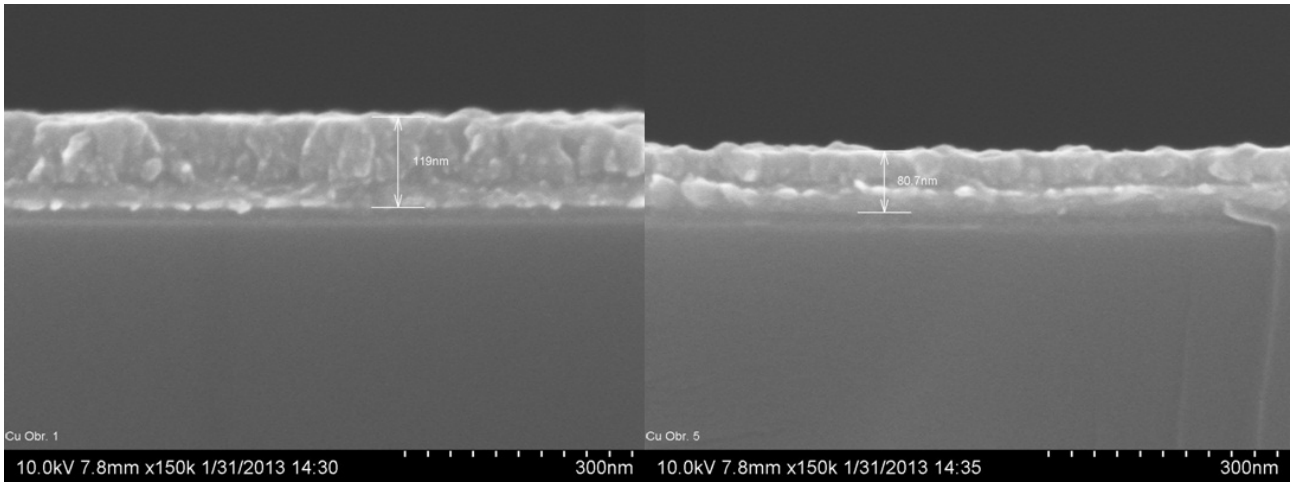


Рис. 1. *Медная пленка толщиной 119 нм (слева), и 80,7 нм (справа), полученная на зеркальном кобальтовом слое с помощью обычного и импульсного электролиза соответственно. Фото с электронного микроскопа, показан поперечный срез*

Разработанный электролит меднения пригоден для получения тончайших медных пленок на кобальтовой зеркальной подложке и может найти применение для получения особо тонких медных проводников в микроэлектронных схемах.

Литература

1. Краткий справочник по химии. Под общ. ред. Куриленко О.Д Киев. Наукова думка 1974, 991 с.

2. Электролит и способ осаждения меди на тонкий проводящий подслой на поверхности кремниевых пластин. Кругликов С.С., Валеев А.С., Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., заявка RU №2012156094. Заявлено 25.12.2012.

Авторы выражают благодарность работникам ОАО "НИИМЭ", ОАО "Микрон" и ФТИАН, предоставившим исходные образцы и фотографии под электронным микроскопом.

ВОЗМОЖНОСТИ ДВУХЛИГАНДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МЕДНУЮ ОСНОВУ

Тураев Д.Ю.[1], Гвоздев В.А.[2], Бундина В.А.[3], Валеев А.С.[4], Кругликов С.С.[5]

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, тел: 8-495-978-56-51[3], 8-905-519-74-77[1], 8-916-616-96-99[5];
ОАО "НИИМЭ", 124460, Москва, Зеленоград, 1-й западный проезд, д. 12, стр. 1, тел.: 229-70-35, факс: 229-70-35[2,4]

В гальваническом производстве электроосаждение металлических покрытий, например, из Cr, Ni, Cu, Cd, Sn и Zn чаще всего проводят из простых электролитов, например, из кислых, слабокислых или нейтральных электролитов, не содержащих комплексообразующих веществ. Для получения качественных покрытий в электролиты вводят поверхностно активные органические вещества или органические добавки. Реже используются электролиты, содержащие комплексообразующие вещества. В части этих случаев комплексообразование проводят с участием только гидроксид-ионов в связи с амфотерными свойствами гидроксида металла, входящего в состав электролита, например, электролита щелочного цинкования или оловянирования. В эти электролиты также для получения качественного покрытия вводят специальные органические добавки. Известны электролиты, содержащие два лиганда, при условии, что гидроксид металла, входящего в состав электролита имеет явные амфотерные свойства в щелочной области (цианистое цинкование), или эти свойства выражены слабо (например, щелочной пирофосфатный или тартратный электролит меднения). В эти электролиты часто дополнительно вводят вещества, улучшающие качество покрытий. Электролиты, имеющие в своем составе два лиганда (оба – не гидроксид-анионы), при условии, что гидроксид металла, входящего в состав электролита, имеет слабые амфотерные свойства в щелочной области pH, встречаются редко.

Для осаждения меди был предложен электролит меднения, содержащий два лиганда: ЭДТУ и аммиак. Добавление этих компонентов к сульфату меди приводит к следующему. ЭДТУ сильный комплексообразующий лиганд, сильнее аммиака, однако, эти свойства проявляются только в щелочной области pH. Более того, средняя соль Cu_2Y (Y – этилендиамминтетраацетат-анион) малорастворима в воде в области слабокислых и нейтральных значений pH. Аммиак образует комплексные соединения с катионами меди в области от слабощелочных до умеренно щелочных значений pH. Введение аммиака, как относительно слабого основания, приводит к росту значения pH и к появлению в элек-

тролите третьего потенциального лиганда – гидроксид-ионов. Таким образом, постепенное введение аммиака в систему Cu(II)-ЭДТУ приводит к образованию смеси комплексных соединений Cu(II), причем, по мере увеличения pH раствора, несмотря на увеличение концентрации свободного более слабого лиганда – аммиака, происходит разрушение аммиачных комплексов Cu(II) и образование комплексных соединений Cu(II) с ЭДТУ. Следует отметить, что с ростом pH электролита возможно образование сложных комплексных соединений Cu(II), содержащих гидроксид-ионы.

Возможность получения качественных медных покрытий на медной подложке была проверена в угловой ячейке при уменьшенной токовой нагрузке для серии электролитов, похожих на заявленный [1], содержащих: 0,2М $CuSO_4x5H_2O$ + 0,4М ЭДТУ и не содержащих каких-либо органических добавок. PH электролитов задавали введением определенного количества раствора аммиака. Результаты исследований приведены на рис. 1.

Рис. 1. *Распределение по радиусам вершин дендритов цинка (а) и меди (б) при переключении тока: 1 – в отсутствии; 2 – 1; 3 – 2*

Внешний вид представленных образцов показывает, что для электролита с pH 8,8 и 9,9 наблюдаются четыре основные зоны медного покрытия (слева-направо, рис. 1): шероховатое, полублестящее и две области светлого покрытия, различающиеся оттенком цвета. Верхний образец (pH=10,8) имеет три основные зоны медного покрытия шероховатое, полублестящее и светлое покрытие. Нижний образец (pH=7,25) также имеет три области медного покрытия – одну зону шероховатого и две зоны темного медного покрытия. Необходимо отметить, что электролиты с pH 8,8, 9,9 и 10,8 имеют области получения полублестящих покрытий на обычной (не зеркальной) медной подложке, хотя не содержат поверхностно-активных органических веществ или блескообразующих добавок. Практический интерес представляет электролит с pH=9,9, имеющий наименьшую область получения шероховатого медного покрытия.

Литература

1. Электролит и способ осаждения меди на тонкий проводящий подслой на поверхности кремниевых пластин. Кругликов С.С., Валеев А.С., Тураев Д.Ю., Гвоздев В.А., заявка RU №2012156094. Заявлено 25.12.2012.

СОВРЕМЕННЫЙ РЕАГЕНТНЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ СТАНДАРТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА ХРОМИРОВАНИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ КАТИОНОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Тураев Д.Ю.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская площадь 9, тел: 8-905-519-74-77, e-mail: membr_electr@mail.ru, membraneelectrolysis@yandex.ru, http://membraneelectrolysis.narod.ru http://membraneelectrolysis.narod2.ru

Стандартный электролит хромирования позволяет получить хромовые покрытия с различными свойствами на стальных изделиях. В то же время в процессе получения хромовых покрытий электролит загрязняется Fe^{3+}, попадающими в электролит в результате кратковременного подключения детали к положительному полюсу источника тока или длительного химического действия электролита на неизолированные участки детали, которые по технологии не должны быть покрыты хромом. Накопление в электролите хромирования Fe^{3+} более 8-10 г/л приводит к ухудшению качества получаемых хромовых покрытий. Плохо работающий электролит приходится отправлять на обезвреживание, поскольку он содержит в большой концентрации соединения Cr(VI), которые сильно токсичны. Обезвреживание отработанного электролита хромирования требует больших расходов на химикаты и вывоз образующихся отходов с территории гальванического предприятия. Для сокращения финансовых затрат электролит хромирования необходимо регенерировать одним из известных методов, каждый из которых имеет свои особенности.

Реагентный метод с использованием Ca^{2+} характеризуется исключительно высокой скоростью, но приводит к образованию отходов - 150 г $CaSO_4$/л электролита.

Скорость гидролизного способа зависит от мощности имеющихся электрических сетей и требует расхода электроэнергии 150 кВтч/л электролита, который может быть снижен в 5 раз, однако, в этом случае существенно увеличивается стоимость необходимого оборудования.

Ионообменный метод использует катионообменные смолы с полной ионообменной емкостью, измеренной при сорбции Na^+, равной 5-6 мольэкв/кг смолы [1], которые требуют предварительного разбавления электролита хромирования в 5 раз для предотвращения окисления смолы. Несмотря на снижение концентрации катионов водорода при разбавлении электролита хромирования, ионообменная емкость по отношению к Fe^{3+} невелика. Катионообменные смолы с повышенной химической стойкостью изначально имеют в 5 раз меньшую полную обменную емкость,

что связано с их структурной формулой. Ионообменный метод требует времени для достижения равновесия процессов сорбции-десорбции. Регенерация катионообменных смол реагентным методом – многоступенчатый процесс, сопровождающийся появлением новых дополнительных отходов.

Метод мембранного электролиза требует расхода электроэнергии не менее 0,4 кВтч/г Fe^{3+}, причем расход электроэнергии резко возрастает при уменьшении текущей концентрации Fe^{3+}. Методом мембранного электролиза при извлечении анионной составляющей электролита хромирования можно сразу получить электролит хромирования свободный от катионных примесей. Такой способ требует расхода электроэнергии от 20 кВтч/кг CrO_3. Абсолютная скорость процесса ограничена допустимой токовой нагрузкой на установку, причем плотность тока по мембране или диафрагме редко превышает 10 А/дм^2.

Электролит хромирования можно очистить современным реагентным методом от Fe^{3+} с помощью добавки АМ334. С этой целью электролит разбавляют в 4 раза и вводят добавку АМ334 в стехиометрическом количестве. Для формирования осадка, содержащего Fe^{3+}, необходима температурная обработка электролита (60-80 ºС, 24 часа). После отделения осадка и последующего концентрирования электролита до С CrO_3=250 г/л в электролите будет содержаться Fe^{3+}=2,17 г/л. С целью дальнейшего снижения концентрации Fe^{3+} была исследована возможность введения избытка добавки АМ334 в количестве +20%, +50% и +100% относительно оставшегося количества добавки АМ334, эквивалентного содержанию Fe^{3+} равному 2,17 г/л. После отделения осадка и последующего концентрирования электролита до С CrO_3=250 г/л, в электролите, соответственно, содержится Fe^{3+} 2,10, 1,78 и 1,11 г/л. Остатки добавки АМ334 удаляются реагентным методом, для чего в электролит вводится с небольшим избытком компонент АМ197, а затем небольшой избыток добавки АМ267. Удалить остатки добавок АМ197 и АМ267 из электролита хромирования несложно. Замкнутый технологический процесс регенерации электролита хромирования предполагает регенерацию добавки АМ334 из ее соединений. Имеется несколько методов регенерации добавки АМ334.

Литература

1. Краткий справочник по химии. Под общ. ред. Куриленко О.Д Киев. Наукова думка, 1974, 991с.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ ИСПРАВЛЕНИЯ ДЕФЕКТОВ (МИКРОПОРИСТОСТИ) ЛИТЬЕВЫХ ДЕТАЛЕЙ И ИЗДЕЛИЙ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ В СУДОСТРОЕНИИ И СУДОРЕМОНТЕ

Федорова О.Е., Соколов К.О., Орлова Е.А., Евдокимов С.В.

ОАО «ЦТСС»; 198095, Санкт-Петербург, Промышленная ул, д.7, тел 8-812-786-04-01, факс 8-812-786-04-59, E-mail: inbox@sstc.spb.ru

Микропористость, присущая всем отливкам из металлических сплавов и изделиям, изготовленным методами порошковой металлургии, существенно снижает ресурс изделий, работающих в коррозионных средах, а также делает невозможным их работу при повышенных давлениях.

Новейшие конструкторские разработки и технологические процессы требуют современных методов герметизации микропор в металлических отливках, деталях, изготовленных методом порошковой металлургии, и других пористых материалах. Пропитка необходима для устранения микроскопических пор в материале, путем их глубинного заполнения пропитывающим материалом.

Пропитывающие материалы, применяемые в отечественной практике (в основном различные композиции на основе жидкого стекла и полиэфирных смол, модифицированных стиролом, в т.ч. бакелитовый лак) часто не устраивают производителей, т.к. они загрязняют поверхности деталей, не обеспечивают должной герметизации, имеют недостаточно долгий срок службы, токсичны.

Проведенный анализ патентной и научно-технической информации показал, что наибольший интерес по совокупности технологических и эксплуатационных свойств представляют пропиточные составы Анатерм ПК-80 (Россия, НИИ Полимеров им. Каргина) и Resinol 88C(Германия, Henkel-Loctite) .

Для оценки пропиточной способности составов Resinol 88C и Анатерм ПК-80 были проведены испытания пропитанных экспериментальных образцов на герметичность. Пропитке методом вакуум-давление подвергались образцы из стали марки ПК40Н2Д2М и бронза марок БрОГр2 и БрОСНГр5-2-5-2.

На графике (рис. 1) представлены сравнительные результаты экспериментальных измерений.

График наглядно демонстрирует меньшую герметизирующую способность состава ПК-80 по сравнению с составом Resinol 88C для всех материалов. Процент остаточной пористости у Resinol 88C в 2 – 3 раза меньше, чем у ПК-80.

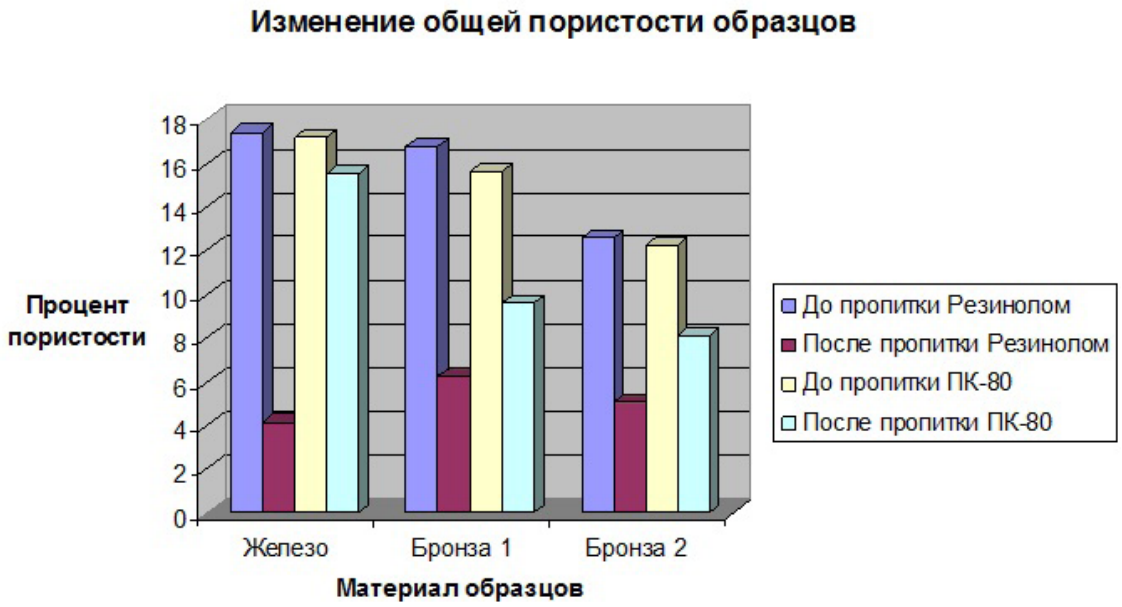


Рис. 1. *Сравнительные результаты испытаний экспериментальных образцов на герметичность*

Основные преимущества современных методов исправления пористости:

- унифицированность способа пропитки для изделий из различных материалов и различной формы;
- возможность автоматизации процесса пропитки, что положительно влияет на качество пропитки и производительность;
- возможность ликвидации микропористости изделий до и после их механической обработки;
- после завершения пропитки детали могут передаваться на сборочные операции, без какой либо дополнительной обработки (дробеструйной или дробеметной обработка, очистка абразивными кругами);
- возможность нанесения гальванических, лакокрасочных покрытий после операции пропитки литья;
- экологическая безопасность;
- увеличение срока службы изделий до отказа.

Таким образом, применение металлических отливок и деталей, изготовленных методом порошковой металлургии, пропитанных современными полимерными материалами может стать новейшим инструментом проектирования и изготовления облегченных и высоконадежных деталей и узлов механизмов и оборудования.

По мере роста выпуска изделий машиностроительной части и развития судостроительной отрасли актуальной задачей становится разработка специальных технологий для заделки дефектов методом пропитки более совершенными современными пропитывающими материалами и перевыпуск отраслевой нормативной документации.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО РЕЖИМА ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ НИКЕЛЯ ИЗ МАЛОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА

Фролова И.И., Соловьева Н.Д.

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

Никелевое покрытие является одним из наиболее широко используемых видов гальванического осадка, поэтому работы, направленные на совершенствование технологии и исследование кинетики процесса электроосаждения никеля являются актуальными.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния режима электроосаждения никеля из малоконцентрированного и малокомпонентного электролита никелирования на качество покрытия.

Никелевое покрытие наносилось на стальную основу в гальваностатическом и импульсном режимах при катодных плотностях тока 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 А/дм^2, температуре 25ºС на потенциостате IPC Compact. При электроосаждении в импульсном режиме длительность катодной поляризации ($\tau_к$) составляла 1 секунду, а пауза ($\tau_п$) – 0,08с и 0,01с. Время электролиза определялось, исходя из толщины покрытия 15 мкм. Предварительная обработка стального электрода (сталь марки Ст45 ГОСТ 1577-93) заключалась в механической обработке (шлифование наждачной бумагой ГОСТ 15АМ50ВМ-76), обезжиривании в органическом растворителе, химическом травлении в 0,1 N растворе соляной кислоты. Адгезия полученных никелевых покрытий к стальной основе определялась по ГОСТ 9.302-79 путем нанесения сетки царапин. Морфологический анализ покрытия проводился с помощью микроскопа «МИНИМЕД-5021» при увеличении 200.

Изучение физико-химических свойств (плотность, динамическая вязкость, проводимость) электролитов никелирования состава $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 140 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – 70 г/л и H_3BO_3 – X г/л, где количество H_3BO_3 менялось от 10 до 40 г/л в диапазоне температур от 25 ºС до 55 ºС, позволило рекомендовать для электроосаждения никеля раствор с содержанием борной кислоты 25 г/л.

Никелевые покрытия, осаждаемые в импульсном режиме характеризуются равномерностью (рис.1) и адгезией, соответствующей ГОСТ 93302-88.

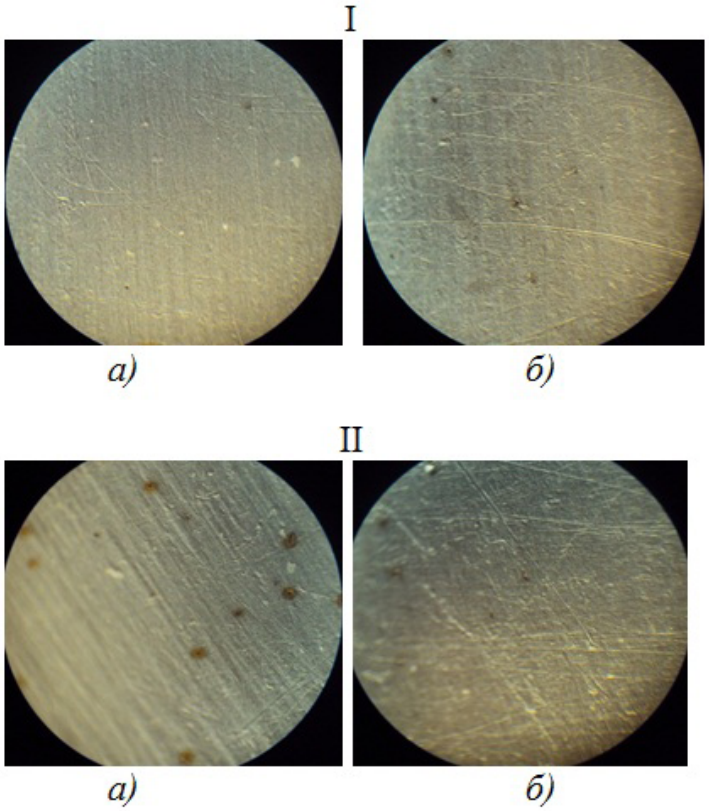


Рис. 1. *Морфология поверхности электролитического никеля (толщина покрытия 15 мкм), осажденного в импульсном (I) $\tau_к$:$\tau_п$=1с : 0,008с и гальваническом (II) режимах из электролита состава г/л: $NiSO_4$140+$NiCl_2$70+$H_3BO_3$25 при i_k, А/дм^2: а) 3,5; б) 4,0*

Выход по току при электроосаждении никеля из исследуемого электролита в гальваностатическом режиме и в импульсном при соотношении $\tau_к$:$\tau_п$ = 1:0,01 с составляет 94 – 95 %. Увеличение длительности паузы до 0,08 с в изучаемом диапазоне плотностей тока способствует росту выхода по току (табл.1). Увеличение катодной плотности тока до 4 А/дм^2 при импульсном режиме $\tau_к$:$\tau_п$ = 1:0,08 с способствует формированию полублестящего никелевого покрытия.

Полученные результаты показывают возможность повышения катодной плотности тока более 4 А/дм^2 при использовании импульсного тока в электролите предлагаемого состава, т.е. открывает возможность интенсификации процесса никелирования.

Таблица 1. Влияние плотности катодного тока (i_k) и режима процесса электроосаждения на выход по току ($B_т$) никеля

i_k, А/дм^2	$B_т$, %		
	Гальваностатический режим	Импульсный режим	
		$\tau_к$ = 1с $\tau_п$ = 0,01с	$\tau_к$ = 1с $\tau_п$ = 0,08с
2,5	94	94	96
3	95	94	97
3,5	94	94	97
4	94	95	99

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ СПЛАВОМ ОЛОВО-ВИСМУТ

Хмыль А.А., Кузьмар И.И., Кушнер Л.К., Бранцевич В.К.

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

В современной технологии радиоэлектронного приборостроения широко используются функциональные электрохимические покрытия сплавом олово-висмут, основными технологическими требованиями к которым являются хорошие паяемость, сохраняющаяся длительное время, и коррозионные свойства. Установлено, что максимального эффекта для обеспечения высоких функциональных и защитных свойств при получении сплавов с требуемыми свойствами можно достичь рациональным сочетанием традиционных методов с нетрадиционными: осаждением на периодическом токе, программным изменением режима электролиза, использованием ультразвуковых колебаний. Изучено влияния ультразвуковых колебаний (УЗК) интенсивностью I=0,058-1,7 Вт/см^2 на структуру, электрофизические, защитные и функциональные свойства сплава олово-висмут. Осаждение проводили из сульфатного электролита.

Исследование начальных стадий процесса электрокристаллизации сплава олово-висмут показало, что использование ультразвука позволяет значительно повысить скорость образования и размер зародышей, при этом энергия образования трехмерного зародыша $E_з$ (1,219 В и 1,308 В при осаждении без и в ультразвуковом поле соответственно) и эффективная межфазная поверхностная энергия (соответственно 0,232 Н/м и 0,243 Н/м) изменяются несущественно (рис. 1).

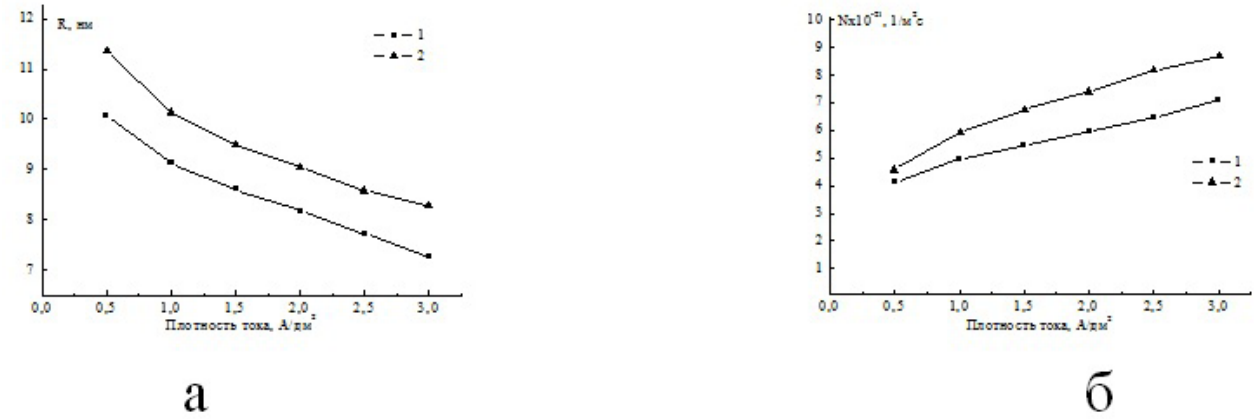
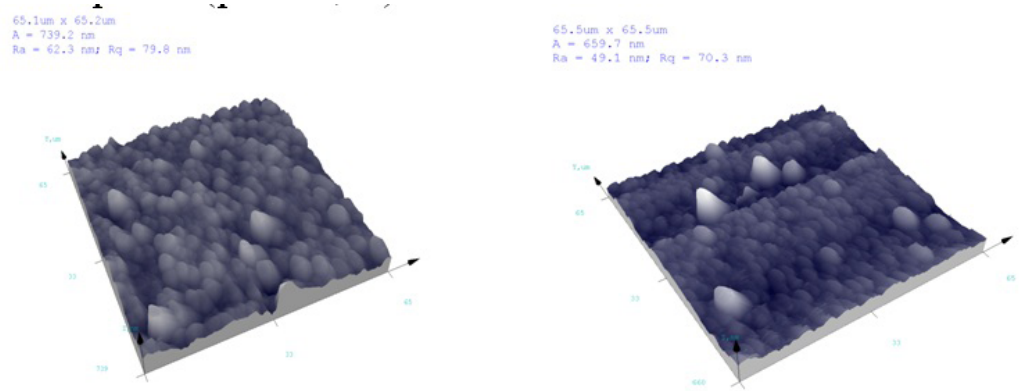


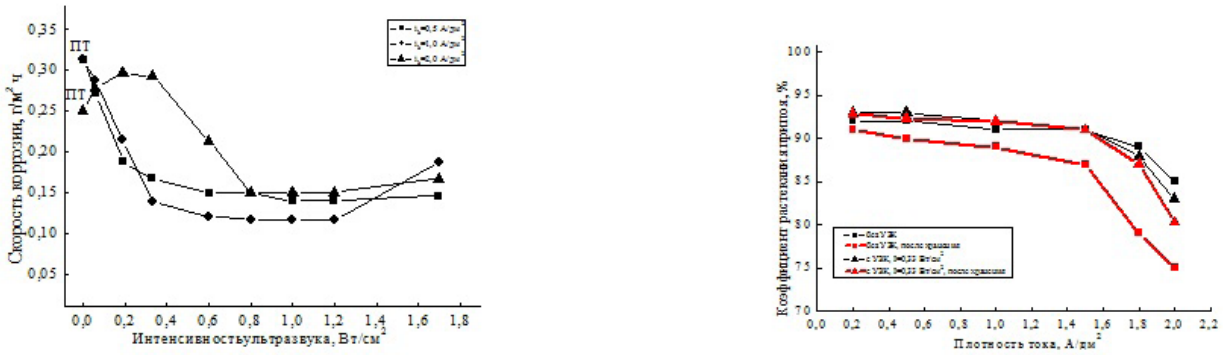
Рис. 1. *Влияние условий электролиза на параметры зародышеобразования: а — радиус критического зародыша; б — скорость формирования зародышей: 1 —без ультразвука, 2 — с ультразвуком, I=0,33 Вт/см^2*

Применение ультразвука позволяет повысить допустимую плотность тока, увеличить в 3-5 раз скорость осаждения и формировать плотные, однородные покрытия, снизить в 2-3 раза пористость, уменьшить величину контактного электросопротивления, улучшить защитные свойства и паяемость, которая сохраняется длительное время (рис. 2, 3).



а б

Рис. 2. *АСМ-изображения поверхности покрытий сплавом олово-висмут, полученных без (а) и при воздействии ультразвука (б), (i=0,5 А/дм², I=0,33 Вт/см²)*



а б

Рис. 3. *Влияние условий формирования на скорость коррозии (а) и паяемость (б) покрытий сплавом олово-висмут*

Таблица 1. Влияние плотности катодного тока (i_k) и режима процесса электроосаждения на выход по току ($B_т$) никеля

Плотность тока, А/дм²	Контактное электросопротивление, мОм		Пористость, пор/см²	
	без УЗК	с УЗК I=0,33 Вт/см²	без УЗК	с УЗК I=0,33 Вт/см²
0,2	1,47	1,70	1,25	1,98
0,5	1,57	1,92	2,50	1,18
1,0	2,45	1,43	3,25	1,18
1,5	2,63	1,87	4,88	1,18
2,0	2,92	1,67	8,09	1,14

В результате проведенной работы оптимизированы режимы формирования покрытий с улучшенными функциональными свойствами.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ЦИНКА

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

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

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают из электролитов-суспензий, содержащих дисперсные частицы различных размеров и видов. Включаясь в металлическую матрицу, частицы улучшают эксплуатационные свойства гальванопокрытий и придают им новые качества. Для защиты стальных изделий от коррозии с улучшением их твердости и износостойкости применяются КЭП на основе цинка [1].

В настоящей работе ставилась цель получить КЭП цинк–углеродные нанотрубки и исследовать их трибологические и коррозионные свойства. Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой цилиндрические структуры, образующиеся в результате сворачивания плоских атомных слоев графита (графенов). Внутренний диаметр нанотрубок лежит в пределах от 0,4 до нескольких нанометров, а их длина, как правило, не превышает десятков микрометров [2].

Композиционные покрытия осаждали из щелочного (цинкатного) электролита цинкования. Концентрация УНТ в электролите составляла 0.05 г/л.

Микроструктура КЭП цинк–УНТ более крупнозернистая по сравнению с цинковыми покрытиями без дисперсной фазы. Вероятно, имеет место агрегация УНТ в объеме электролита. Укрупненные дисперсные частицы, встраиваясь в осадок, выступают в качестве центров кристаллизации и способствуют изменению структуры покрытия. В свою очередь это сказывается на эксплуатационных свойствах электролитических осадков. Коэффициент трения скольжения КЭП цинк–УНТ (толщина покрытий 40 мкм) снижается в 1.3 – 1.4 раза по сравнению с чисто цинковыми гальванопокрытиями (табл. 1).

Таблица 1. Коэффициенты трения скольжения цинковых покрытий

$i_к$, А/дм^2	1	2	3	4
Цинк	0,32	0,30	0,27	0,25
КЭП цинк–УНТ	0,23	0,21	0,18	0,15

Коррозионные исследования в 3% растворе NaCl показали, что ширина пассивной области цинковых покрытий возрастает в 1.7 раза при включении в их состав частиц УНТ.

Таким образом, получены композиционные покрытия на основе цинка, модифицированные углеродными нанотрубками. Включаясь в электролитические осадки, частицы УНТ оказывают определяющее влияние на их структуру, а также на трибологические и коррозионные свойства.

Литература

1. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. – Киев: Техника, 1986. – 200 с.

2. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. – М.: Университетская книга. Логос, 2006. – 376 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ ЦИНК-НИКЕЛЬ В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Ченцова Е.В., Бочаров М.С., Почкина С.Ю.

Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный университет имени Гагарина Ю.А.», пл. Свободы, д.17, г. Энгельс, Саратовская обл., 413100, тел./факс: (8453) 95-35-53, e-mail: tep@techn.sstu.ru

Электролитические сплавы Zn-Ni, содержащие 10-15% Ni, представляют интерес в качестве альтернативы кадмиевым покрытиям, характеризуются более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с цинковыми. Одним из перспективных направлений регулирования состава и структуры гальванических осадков является применение нестационарного режима электролиза.

В работе было проведено исследование влияния режима осаждения на формирование гальванических покрытий цинк-никель на стальном электроде Ст 45 в сульфатных и сульфатно-глицинатных электролитах при содержании сульфата цинка 0,21 моль/л, сульфата никеля 0,12 моль/л (pH 6). Величины потенциала приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Было проведено исследование влияния соотношения длительности импульса тока $\tau_{имп}$ к паузе $\tau_{п}$. Величина $\tau_{имп}$ изменялась от 10 до 0,1 с при длительности паузы 1 с, $i_{К}$ = 20 мА/см^2. В исследованных условиях в период паузы на хронопотенциограммах E-t отмечается минимум, в растворах без добавки глицина в период паузы ход зависимости E-t равномерный. Следовательно, можно предположить формирование адсорбционного слоя на поверхности электрода при отключении тока. Отмечено, что поляризация процесса незначительно зависит от режима осаждения, наличия добавки глицина в растворе. При снижении длительности импульса тока до 0,1 с достигаются предельные условия для осаждения металлов и процесс на электроде определяется реакцией выделения водорода. Наиболее равномерный ход зависимости E-t наблюдается при режиме импульс тока : пауза = 0,5 с : 1 с.

Исследование влияния режима осаждения в сульфатно-глицинатном растворе на соотношение металлов в покрытии показало, что при уменьшении длительности импульса тока от 10 с до 0,5 с содержание никеля в покрытии увеличивается с 11 до 14 %, также возрастает выход по току с 77 до 98 %.

Влияние соотношения длительности импульса тока к паузе, присутствия глицина в растворе на величину стационарного потенциала (-1,03...-

0,99 В) и область пассивного состояния полученных образцов в 3%-м NaCl не выявлено. В исследованных режимах наиболее равномерные мелкозернистые осадки цинк-никель формируются при длительности импульса тока 0,5 с и длительности паузы 1с.

При повышении величины тока осаждения при соотношении $\tau_{имп} : \tau_{п} = 0,5$ с : 1 с на хронопотенциограммах отмечено увеличение поляризации процесса. Отмеченная величина поляризации в растворах с глицином меньше, чем в растворах без добавки этого комплексообразователя. При токах превышающих 100 мА/см^2 на зависимости E-t в период паузы не отмечается адсорбции разряжающихся частиц, можно предположить увеличение диффузионного контроля формирования покрытия цинк-никель.

При введении буферирующей, комплексообразующей добавки глицина в раствор формируются более равномерные мелкозернистые покрытия цинк-никель по сравнению с сульфатным раствором во всем диапазоне исследованных режимов осаждения. При повышении тока осаждения до 260 мА/см^2 отмечено образование рыхлых осадков.

Исследование коррозионной стойкости полученных покрытий в 3%-м растворе NaCl показало увеличение области пассивного состояния образцов при повышении тока от 20 до 180 мА/см^2. Величина стационарного потенциала осадков цинк-никель в сульфатно-глицинатном растворе при увеличении тока осаждения смещается в положительную область от - 1,03 В до - 0,88 В, что позволяет предположить изменение фазового состава осадков и обогащение покрытий никелем. Повышение содержания никеля в поверхностном слое покрытия отмечается как в растворе с добавкой, так и без добавки глицина.

Таким образом, в работе установлено, что при введении глицина в сульфатный раствор снижается поляризация процесса осаждения покрытий цинк-никель на сталь, скорость электровыделения водорода и формируются более равномерные, мелкозернистые осадки цинк-никель.

ТЕХНОЛОГИЯ ЛАМЕЛЬНОГО ЦИНКОВАНИЯ ООО "ХИМСИНТЕЗ"

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

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

Одним из преимуществ технологии ламельного цинкования является возможность наносить тонкие коррозионно-стойкие покрытия на детали различных габаритов, от мелких крепежных изделий, до крупных сложно профилированных строительных конструкций.

Технология ламельного цинкования включает в себя два основных способа нанесения покрытия.

1. Окраска в окрасочной камере или прямо на месте монтажа изделия с помощью краскопульта. После окраски детали проходят операцию термообработки, однако на данный момент разработаны рецептуры ламельных покрытий, отверждаемые без термообработки с помощью отвердителя.

2. Dip –Spin технология, предназначенная для нанесения покрытия на мелкие детали, крепеж и.т.п. Этот способ заключается в том, что детали в перфорированной корзине окунаются в суспензию, некоторое время вращаются в ней, затем проводится операция центрифугирования. За счет центробежной силы отбрасываются излишки суспензии, в результате получается тонкое (7-9 мкм) равномерное покрытие. После окрашивания проводится термообработка для отверждения покрытия.

Преимуществом первого способа является простота его реализации и сравнительная дешевизна и доступность оборудования. При этом можно наносить покрытия от тонких, толщиной 5-7 мкм, до достаточно толстых, 40-60 мкм. Недостатком данного способа является достаточно большой расход дорогостоящей краски, получающийся даже при напылении из электростатического пистолета. В зависимости от конфигурации и размера деталей расход может меняться в достаточно широких пределах, от 80 до 240 г/м^2.

Dip –spin технология, наоборот, требует достаточно серьезных капитальных вложений, поскольку необходимо дорогостоящее оборудование. Однако расход материала при таком способе нанесения покрытия существенно ниже, чем при окрашивании с помощью напыления и составляет приблизительно 60 г/м^2, что в последствии должно окупить затраты на оборудование.

В любом случае, на производстве лучше иметь возможность наносить покрытие обоими способами, тем более, что на рынке предлагаются совмещенные установки нанесений цинкламельных покрытий.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННОГО ТВЕРДОГО СМАЗОЧНОГО ПОКРЫТИЯ

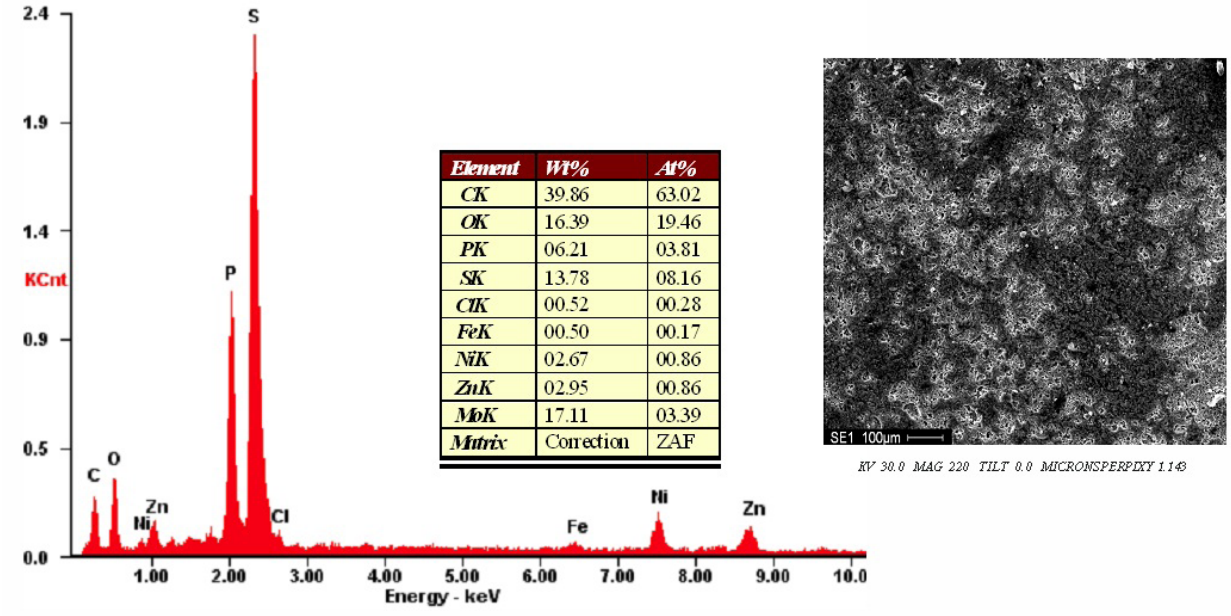
Щербаков И.Н., Трофимов Г.Е., Логинов В.Т., Дерлугян П.Д.

ФГУП ОКТБ «Орион», 346428, Россия, г. Новочеркасск Ростовской области, ул. Михайловская, 150-а, тел./факс (8635) 222-640

Разработка новых композиционных твердых смазочных покрытий (КТСП), способных работать в широком диапазоне температур и различных по своему химическому составу средах, обоснована потребностью в них промышленности [1].

Разработано КТСП с учетом фазово-разупорядоченного состояния [2,3] поверхностных слоев при трении, эффекта синергизма свойств компонентов композиции, а также вероятных физико-химических процессов в зоне трения. Выполнено это с применением кристаллохимических исследований и научных основ в области структурной приспосабливаемости материалов и покрытий при трении [4].

На рис. 1 представлены результаты исследования поверхности КТСП, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа Quanta 200 и приставки - рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора EDAX Genesis предназначенного для проведения химического качественного и количественного анализа различных материалов.



Element	Wt%	At%
CK	39.86	63.02
OK	16.39	19.46
PK	06.21	03.81
SK	13.78	08.16
ClK	00.52	00.28
FeK	00.50	00.17
NiK	02.67	00.86
ZnK	02.95	00.86
MoK	17.11	03.39
Mtrix	Correction	ZAF

Рис. 1. *Результаты исследования поверхности КТСП*

Очевидно, что поверхность КТСП состоит из отдельных агломератов без явно выраженных дефектов. Из результатов рентгенограммы следует, что в покрытии присутствуют такие соединения как: CK, OK, PK, SK, FeK, NiK и т.д (рис. 1).

Определение трибологических характеристик проводились на универсальной возвратно-поступательной машине трения разработанной во ФГУП ОКТБ «ОРИОН» при следующих параметрах: скорость перемещения V=0,04 м/с, нормальная нагрузка P=18 МПа, температура +20, +250, +300 ºС. Покрытие наносилось на образцы из стали 40Х. В качестве контртела использовались образцы из стали ШХ15.

Коэффициент трения при 20ºС составил 0,07 -0,10, при 150ºС – 0,07-009, а при 300ºС – 0,15-0,20. После приработки значение силы трения уменьшилось на 10-15%.

Саратовским подшипниковым заводом были проведены испытания подшипников ШСП-20 с нанесенным КТСП. Материал колец – сталь ШХ15. Режим испытания подшипников имел следующие показатели: амплитуда качения ±60º; частота качения - 60 кач./мин.; расчетная долговечность - 5000 нагружений. Наработка подшипников составила 6000 нагружений или 120% расчетной долговечности, что подтверждает целесообразность разработки настоящего КТСП.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.U01.21.1078.

Литература

1. Браун Э.Д. и др. Современная трибология: Итоги и перспективы. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008.-480с.

2. Иванов В.В., Щербаков И.Н. Моделирование композиционных никель-фосфорных покрытий с антифрикционными свойствами. - Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион», 2008. 112с.

3. Иванов В.В., Логинов В.Т., Щербаков И.Н. и др. Структурно-фазовая разупорядоченность на поверхности химически осажденных никель-фосфорных покрытий. // Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки, 2003. - №3. – С.54-55.

4. Щербаков И.Н., Иванов В.В., Логинов В.Т. и др. Химическое наноконструирование композиционных материалов и покрытий с антифрикционными свойствами. – Ростов н/Д: Изд-во журн. «Изв. вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки», 2011. 152с.