

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Содержание №1 за 2005 год

Советы технологам	Некоторые практические рекомендации по эксплуатации электролитов никелирования. <i>Смирнов К.Н.</i>
Электроосаждение металлов и сплавов	Гальванические родиевые покрытия. <i>Смирнов К.Н., Харламов В.И., Григорян Н.С., Елистратова К.Н., Филатова Е.А., Василенко О.А.</i> Особенности электроосаждения покрытий никель-бор из электролитов с добавкой диметиламиноборана (ДМАБ). <i>Ананьев Е.Ю., Рогожин В.В.</i>
Экология	Сравнительная оценка эффективности удаления ионов кадмия из ванн улавливания и хроматных растворов с помощью погружного электрохимического модуля. <i>Сироткин В.И., Кругликова Е.С., Бобылева Е.А., Тураев Д.Ю., Кругликов С.С.</i>
Ответы на вопросы читателей	О запрете использования никелевых покрытий в Европе. <i>Кудрявцев В.Н.</i>
Опыт промышленной эксплуатации	Опыт промышленной эксплуатации погружных электрохимических модулей в ваннах улавливания после операций кадмирования и хромирования. <i>Кругликов С.С., Кочергина Л.И., Белкина Л.Н., Яшина О.Я.</i>
Информация	О курсах повышения квалификации в области гальванотехники и гальвано - химической обработки поверхности металлов. Рефераты статей из зарубежных журналов

СОВЕТЫ ТЕХНОЛОГАМ

Некоторые практические рекомендации по эксплуатации электролитов никелирования

Смирнов К.Н.

В практической гальваностегии процесс никелирования применяется преимущественно для защитно-декоративной отделки деталей из различных металлов (стали, меди и ее сплавов, алюминия и др.) и при получении многослойных покрытий Cu-Ni-Cr или Ni-Cr. Наибольшее распространение для промышленного применения получил электролит Уоттса, содержащий 200-300 г/л никеля сернокислого, 40-60 г/л никеля хлористого и 25-45 г/л борной кислоты, в который при необходимости могут вводиться блескообразующие, выравнивающие, смазывающие или какие-либо другие добавки.

В зависимости от необходимости решения тех или иных конкретных практических задач состав электролита может существенно изменяться. Например, для повышения рассеивающей способности электролита снижают концентрацию сульфата никеля и добавляют электропроводные соли, такие как сульфат натрия или (что более желательно) магния; с целью интенсификации процесса электроосаждения никеля в электролит вводятся более эффективные, чем борная кислота (H_3BO_3) буферизирующие добавки, для получения пластичных толстых осадков вместо сульфата никеля может применяться уксуснокислый или сульфаминовокислый никель.

Однако основные неполадки и их причины, а также общие требования к ведению технологического процесса едины для всех электролитов никелирования.

В первую очередь необходимо отметить, что электролиты никелирования очень чувствительны к посторонним примесям, среди которых можно выделить 4 основные группы:

- катионы (железо, медь, цинк, кадмий, свинец, хром, алюминий, аммоний);
- анионы (NO_3^- ; NO_2^- ; ClO^- ; ClO_3^-);
- органические вещества;
- механические примеси (пыль, шлам).

С другой стороны посторонние примеси можно разделить на **систематические** и **случайные**.

Систематические примеси накапливаются неизбежно. К таким примесям относятся продукты разложения органических добавок, катионы металлов, содержащихся в промывной воде (в основном – железо); катионы металлов, переходящие в электролит с поверхности обрабатываемых деталей в начальные моменты электролиза за счет хи-

мического взаимодействия; механические примеси (пыль из воздуха рабочей зоны, анодный шлам).

Рациональная организация технологического процесса при никелировании позволяет существенно снизить скорость накопления **систематических** примесей:

1) Необходимо избегать передозировки блескообразующих и других добавок. Для этого должен быть организован входной контроль количества добавок, регулярный контроль (анализ) электролита никелирования по основным компонентам и pH. Кроме того, крайне важно соблюдать оптимальные условия электроосаждения, задаваемые технологическим регламентом.

2) При использовании для промывки деталей перед никелированием водопроводной воды возможно загрязнение электролита железом и органическими примесями. Поэтому промывка деталей непосредственно перед ванной никелирования должна осуществляться в дистиллированной или деонизованной воде. Если это требование невыполнимо в условиях производства, можно на линии подачи промывной воды установить промышленную фильтровальную установку, фильтрующую от ионов и взвесей железа и органики.

3) Загрузку деталей (подвески или барабан) в гальваническую ванну желательно производить при включенном источнике тока. При этом величина тока во время опускания деталей в ванну должна быть в 2-3 раза ниже рабочей и лишь когда все детали будут в электролите, ток увеличить до необходимого значения. Нерабочие части подвесных приспособлений должны быть изолированы токо-непроводящими материалами; нельзя допускать контакта анодных держателей с электролитом.

4) Известно, что в процессе никелирования аноды растворяются неравномерно, что сопровождается образованием никелевого шлама. Поэтому, аноды необходимо помещать в чехлы из химически стойкой ткани (например, полипропиленовой или бязи); для снижения шламообразования использовать аноды никелевые непассивирующиеся (марка НПАН или НПАНЭ); крайне желательно осуществлять непрерывную фильтрацию электролита. В случае применения барботажа, перемешивания воздухом последний должен быть тщательно очищен от следов

масел и других примесей. Качество очистки сжатого воздуха необходимо контролировать.

Случайные примеси попадают в электролит никелирования по ошибке обслуживающего персонала, в результате неверно организованного технологического процесса или при нарушении режимов эксплуатации электролита.

Для исключения появления *случайных* примесей все химикаты и расходные материалы на складах хранения и на гальваническом участке должны быть маркированы и проверены на соответствие маркировки; подсобные емкости и приспособления для приготовления и корректировки электролитов никелирования необходимо содержать в чистоте и не применять для других процессов. Особое внимание необходимо уделять анодному процессу, поскольку при превышении допустимой анодной плотности тока аноды будут пассивироваться, перестанут растворяться и на них возможно выделение газообразного хлора. Последний, растворяясь в электролите, реагирует с водой с образованием ClO^- и ClO_3^- анионов. Эти анионы активно окисляют органические добавки и препятствуют их блескообразующему и выравнивающему действию. Для избежания этого рекомендуется поддерживать соотношение катодной и анодной поверхностей как 1:2 (чтобы анодная плотность тока не превышала 2–2,5 А/дм²). При этом надо учитывать, что при использовании листовых анодов при расчете их рабочей площади учитывается вся поверхность, обращенная к подвескам с покрываемыми изделиями и лишь 20–40% поверхности, обращенной к стенкам ванны (в зависимости от расстояния до стенок ванны).

При рассмотрении влияния *случайных* примесей необходимо особо отметить ионы аммония (NH_4^+) и нитраты (NO_3^-). Растворы аммиака или азотной кислоты могут быть ошибочно применены при корректировке рН электролита в щелочную или кислую области, соответственно. При этом наличие в электролите никелирования ионов аммония приводит к резкому повышению внутренних напряжений и охрупчиванию покрытия; присутствие же нитратов существенно снижает скорость осаждения никеля, причем при концентрации NO_3^- иона 1 г/л и более никель вовсе перестает выделяться на катоде. Избавиться же от этих примесей в электролите невозможно при помощи каких-либо доступных в условиях производства способов. Таким образом загрязнение ими электролита приводит к необходимости его полной замены.

Одним из важнейших параметров электролита никелирования является рН, соответственно вопрос о приемлемых веществах для регулирования кислотности имеет очень большое значение.

Чаще всего электролиты никелирования в процессе эксплуатации защелачиваются. Причиной этого является разряд на катоде ионов водорода ($2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$), нарушение вследствие этого баланса $\text{H}^+ \leftrightarrow \text{OH}^-$ в прикатодном слое в сторону увеличения концентраций OH^- . Накопление ионов OH^- приводит к повышению рН до такого значения, когда в прикатодном слое образуются гидроксиды никеля, которые приводят к ряду негативных явлений, в общем случае проявляющихся в ухудшении качества и свойств никелевых покрытий.

Для снижения рН электролита никелирования можно применять серную или соляную кислоты, при этом решение о применении той или другой кислоты принимается на основании данных химического анализа на хлориды, т.е., если хлоридов недостаток, используется соляная кислота, а при их избытке – серная.

При использовании серной кислоты ее необходимо разбавлять до концентрации 20–30%, особенно, если в электролите имеются блескообразующие добавки. Эта необходимость обусловлена двумя причинами: 1) резким нагревом раствора при контакте концентрированной серной кислоты с электролитом, приводящим иногда к вскипанию и выбросу кислого раствора из ванны; 2) способностью концентрированной серной кислоты к локальному осмолению органических добавок, приводящему к снижению их эффективности и появлению в электролите нежелательных побочных продуктов.

При использовании соляной кислоты ее также желательно разбавлять водой 1:1 для снижения летучести паров HCl .

Для повышения значения рН в крайнем случае можно использовать 5–10% раствор едкого натра, однако увеличение концентрации ионов натрия приводит к снижению буферной емкости электролита и более быстрому его защелачиванию, особенно в прикатодном слое, что может привести к охрупчиванию никелевого покрытия и к подграм на выступающих частях деталей. Поэтому, для повышения рН рекомендуется применять основной карбонат никеля в виде водной суспензии. Он нейтрализует ионы водорода по следующей схеме: $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Ni}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. При взаимодействии образуются ионы никеля и вода, углекислый газ улетучивается, а в электролит не поступает никаких посторонних ионов.

Таким образом при эксплуатации электролитов никелирования необходимо обеспечивать строгий контроль и поддержание оптимальных условий и режимов электролиза, концентрации основных компонентов, а также следить за накоплением вредных примесей.

Большинству предприятий недоступно до-

рогостоящее оборудование для количественного определения микроколичеств посторонних веществ (ионы металлов) и органических добавок. Наиболее простой выход из положения заключается в регулярном тестировании электролита при помощи гальванической ячейки с угловым катодом. Такая ячейка с углом катода 51° по отношению к аноду носит название «ячейки Хуллы»^{*}. На катодной пластине при средней плотности тока $2,5 \text{ А/дм}^2$ реализуются плотности тока от $0,1 \text{ А/дм}^2$ на дальнем от анода краю и до $7,5 \text{ А/дм}^2$ на ближнем, что охватывает весь диапазон возможных рабочих плотностей

тея тока. По внешнему виду покрытия, т.е. характеру и расположению дефектов на катодной пластине можно с достаточной долей вероятности судить о причинах брака. В некоторых, наиболее простых случаях причину брака можно установить по внешнему виду покрытия на деталях, полученного непосредственно в электролите никелирования.

Для удобства работы технологов приводим так называемую «карту неполадок», в которой указываются некоторые характерные дефекты и их возможные причины.

Таблица. Карта возможных дефектов покрытия и их причин

Дефект	Возможная причина дефекта
1. Слабый блеск покрытия	Недостаток блескообразователя. Занижен pH электролита. Низкая плотность тока. Электролит перегрет
2. Хрупкий осадок	Завышен pH. Высокая плотность тока. Избыток блескообразователя. Наличие органических загрязнений. Загрязнения железом. Недостаток H_3BO_3
3. Питтинг	Загрязнение электролита железом, органическими веществами. Завышена плотность тока. Занижен pH. Низкая температура электролита. Слабое перемешивание. Недостаток смачивателя или H_3BO_3
4. Шероховатое покрытие с набросами	Наличие механических примесей. Загрязнение железом. Завышены pH или плотность тока. Шламование анодов
5. Вуаль на покрытии, матовые пятна, подгар на участках деталей с высокой плотностью тока.	Завышена концентрация блескообразователя. Загрязнение электролита нефтепродуктами
6. Отслаивание покрытия от основы (плохое сцепление)	Плохая подготовка деталей перед покрытием. Загрязнение электролита нефтепродуктами, свинцом
7. Покрытие с продольными трещинами, полосчатое. Питтинг	Загрязнение электролита железом $>150 \text{ мг/л}$
8. Покрытие темно-серое с пузырями	Загрязнение электролита медью, кадмием $>20 \text{ мг/л}$

^{*} Более подробные рекомендации по применению ячейки «Хуллы» для контроля гальванических процессов будут опубликованы в следующем номере журнала.

9. Темные пятна или полосы, трещины	Загрязнение электролита цинком >10 мг/л.
10. Покрытие шелушится, местами отсутствует	Загрязнение электролита алюминием >200 мг/л, хромом >40 мг/л
11. Низкая скорость осаждения, отсутствие покрытия на отдельных участках покрываемых деталей.	Загрязнение электролита нитратами. Плохой контакт деталей с подвесками. Низкие рН электролита, плотность тока или температура. Плохая предварительная подготовка. Взаимное экранирование деталей на подвеске
12. Низкая рассеивающая способность электролита	Низкая электропроводность, очень высокая концентрация солей. Загрязнение веществами органической и неорганической природы. Плохой контакт деталей с подвесками. Малая площадь анодов
13. Аноды покрыты коричневой или черной пленкой.	Мала площадь анодов, высокая анодная плотность тока. Мало хлоридов в электролите

В заключение необходимо отметить, что перед определением состояния электролита никелирования с помощью ячейки Хулла, проба электролита для тестирования сначала анализируется на содержание основных компонентов и рН. В случае

несоответствия этих параметров оптимальным значениям их нужно откорректировать на основании анализов и лишь после этого приступить к тестированию электролита с помощью ячейки Хулла.

Advices to Platers

Some practical advices concerning the operation of nickel plating baths

Smirnov K.N.

Major failures and coating defects occurring in nickel electroplating are discussed. One of the causes may be certain impurities in nickel plating bath such as cations, anions, organic substances and solids (dust, sludge). These impurities are classified as systematic and occasional ones. Advices are given how to avoid or to reduce the build-up of impurities in the plating solution. Coating defects caused by impurities are considered and preventive measures are recommended.

Гальванические родиевые покрытия

**Смирнов К.Н., Харламов В.И., Григорян Н.С.,
Елистратова К.Н., Филатова Е.А., Василенко О.А.**

Rhodium Electroplating

**Smirnov K.N., Kharlamov V.I., Grigoryan N.S., Elistratova K.N.,
Filatova E.A., Vasilenko O.A.**

Rhodium plating bath No1 contains $Rh_2(SO_4)_3$ 15, H_2O 2 g/l and H_2SO_4 50 g/l; bath No2 contains also TsKN 140 20 ml/l as a wetting agent. Current efficiency (CE) vs c.d. curve for the solution No1 at 25°C (Fig.1a, curve 1) is in agreement with published data.

Deposition of metal is accompanied by an intensive evolution of hydrogen gas which causes pitting. Addition of wetting agent enhances fast removal of hydrogen bubbles and also changes CE vs c.d. relationship (Curve 2, Fig.1a). At c.d. 0,2 A/dm² elevation of temperature from 18° to 45°C produced an increase in CE from 23% up to 71% (curve 1, Fig.16), while at c.d. 1 A/dm² CE increases from 6% to 13% only over the temperature range 18° to 25° and is not changing at higher temperatures (Curve 2, Fig.16). Fig.2 shows initial parts of polarization curves, which coincide with corresponding curves for similar solutions, however, without rhodium (Fig.2). Thus, rhodium, probably, is not reduced at low potentials. At potentials from +0,3 to -0,05V limiting current is observed which according to its value and the range of potentials corresponds to the reduction of dissolved oxygen. At more negative potentials corresponding to the discharge of hydrogen ions (-0,1+-0,3V) the traces of rhodium were found on the cathode which possibly appeared due to the chemical reduction by ad-

sorbed hydrogen atoms. Adsorption of wetting agent retards hydrogen discharge increasing its overvoltage by approximately 100 mV and may prevent reduction of rhodium by adsorbed hydrogen atoms. This results in lower coating porosity and better adhesion. At more negative potentials in both solutions hydrogen evolution rate is increasing faster than that of rhodium (Fig.3) and this difference explains lower CE at higher c.d. (Curve 2, Fig.1a). Corrosion behaviour of silver metal with and without rhodium coating (0,01; 0,1 and 2,5 μm) as well as that of rhodium metal in different media (NaCl, sodium polysulfide solutions and nutrition media) was studied (Fig.4). All cathodic curves show dissolved oxygen or polysulfide reduction area. Rhodium coating dismisses steady-state potential in NaCl in the positive direction (Fig.5), especially if the coating is 2,5 μm thick, whereas specimens with 0,01 and 0,1 μm in the absence of the additive have more negative values. Thin coatings obtained from bath No2 have steady-state potentials approaching those of rhodium metal. Corrosion currents were not found for rhodium coatings (≥0,1μm) deposited from bath No2 (for all three corrosion media) and this fact confirms better quality of coatings deposited from solution No2 (Figs. 6 and 7).

Введение

Родиевые покрытия характеризуются высокой износостойкостью, химической стойкостью в агрессивных коррозионных средах, высокими твердостью и отражательной способностью. Коэффициент отражения родия в видимой части спектра несколько ниже, чем серебра, но отражательная способность родия почти не изменяется при действии на металл сернистых соединений при повышенной влажности, в то время как серебро в этих

условиях тускнеет и корродирует. Механические свойства родия - твердость и износостойкость - выше, чем у других металлов платиновой группы, что также существенно как для повышения надежности коммутационных элементов микросхем, так и для улучшения качества декоративно-прикладных и ювелирных изделий. Твердость электролитического родия в 8 - 10 раз выше, чем полученного металлургическим путем, что связано с его мелкокристаллической структурой и с включением в

осадок водорода. Эти же причины, по-видимому, обуславливают возникновение в осадках больших внутренних напряжений, которые приводят к появлению сетки трещин. Последнее обстоятельство долгое время ограничивало область применения родиевых покрытий.

Удельное сопротивление родия почти втрое ниже, чем платины, что имеет большое значение при использовании его для покрытия контактов. Он не окисляется при нагреве до 500 °С, благодаря чему переходное сопротивление остается довольно стабильным.

Все эти свойства родиевых покрытий в сочетании с красивым внешним видом определили достаточно широкое применение его в приборостроительной, оптической, радиоэлектронной и ювелирной отраслях промышленности. Так, например, гальванические родиевые покрытия применяются для токоъемных колец прецизионных потенциометров, контактов переключателей, элементов аппаратуры связи. Тонкий слой родия может использоваться в качестве барьерного, предотвращающего диффузию между золотом и медью, серебром и сплавом пермаллой [1]. Тонкие родиевые покрытия успешно применяются для защиты серебряных зеркал от преждевременного потускнения. Защитно-декоративные родиевые покрытия наносят на ювелирные изделия из меди, латуни, мельхиора, никеля, сплавов серебра, золота, платины, палладия для защиты от коррозии и сохранения красивого декоративного вида в течение длительного времени. Особенно широкое распространение получило родирование украшений из белого золота, платины и серебра [2]. По внешнему виду и стойкости родиевые покрытия не только не уступают платиновым, но они оказываются более выгодными благодаря значительно меньшей плотности. Для нанесения слоя одной и той же толщины родия расходуется на 42 % меньше, чем платины [3].

Выбор толщины родиевых покрытий определяется их назначением. В зарубежной практике [4] для декоративных целей используют покрытия толщиной 0,025 - 0,127 мкм, для защиты отражателей от потускнения - 0,127 - 0,25 мкм, для малонагруженных скользящих контактов - 0,5 - 0,73 мкм, сильно нагруженных контактов - 2,5 мкм, контактов, работающих на износ - 6,2 мкм и более, в тяжелых коррозионных условиях - более 0,5 мкм.

В отечественной промышленности приняты следующие толщины родиевых покрытий: для повышенной стойкости трущихся контактов - 1 - 3 мкм, для покрытий отражателей - 0,1 - 0,2 мкм, для защиты от потускнения - до 1 мкм, для покрытия художественных и ювелирных изделий 0,10 - 0,12 мкм.

Несмотря на близость стандартных потенци-

алов родия ($E_{\text{Rh}^{3+}/\text{Rh}}^0$ 0,80 В) и серебра ($E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0$ 0,790 В), в большинстве коррозионных сред потенциал родия положительнее потенциала серебра и его сплавов, поэтому родиевые покрытия являются катодными по отношению к ним. Следовательно, при наличии сквозных пор в покрытии или непокрытых участков поверхности возможно возникновение микрогальванопар серебро-родиевое покрытие, ускоряющих коррозию металла основы.

Таким образом, важнейшим из требований, предъявляемых к защитно-декоративным родиевым покрытиям на серебре является их сплошность и минимальная пористость.

В литературе описаны сульфатные, фосфатные, сульфатно-сульфаматные, амиохлоридные, фторборатные, аминитритные и др. электролиты для электроосаждения родиевых покрытий [5 - 12]. Однако практическое применение в настоящее время находят сульфатные и в меньшей степени фосфатные электролиты. Преимущественное распространение сульфатных электролитов связано с относительной большей их стабильностью и возможностью получать покрытия значительной толщины.

Основными компонентами сульфатного электролита являются соль родия и серная кислота. Исходным продуктом для приготовления сульфатного электролита родирования служит выпускаемая промышленностью соль - хлористый родий $\text{RhCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. При отсутствии ее электролит можно приготовить из металлического родия, что значительно более сложно и трудоемко.*

*Для получения растворимых соединений из металлического родия рекомендован ряд способов, но наиболее простым является электрохимический способ растворения родия. При анодной поляризации родия в серной кислоте на его поверхности сразу же образуется окисная пленка, предотвращающая переход металла в раствор. Поляризация постоянным током переменной полярности приводит к некоторой ионизации родия [13], но не настолько большой, чтобы этот процесс приобрел практическое значение. Он становится эффективным при использовании переменного тока. Используя ток частотой 50 Гц, можно растворить родий в разбавленных серной и фосфорной кислотах с выходом по току 0,15 - 0,5 % при i 15 - 25 А/дм² [14, 15]. Изменение частоты и плотности переменного тока сказывается на выходе по току, величина которого при оптимальных условиях может достигать 1,5 - 2 %. При концентрации родия в растворе выше 1 г/л скорость его электрохимического растворения уменьшается.

Следствием низкого выхода по току является довольно большая продолжительность процесса приготовления раствора родия нужной концентрации. Однако простота этого метода делает его перспективным для производства, в частности для корректирования электролита [5].

Для приготовления сульфатного электролита необходимое количество хлористого родия растворяют в небольшом объеме подогретой до 70 – 80 °С воды. К полученному раствору постепенно, небольшими порциями, при интенсивном перемешивании добавляют 30 – 40 %-ный раствор KOH. При этом осаждается желтый гидроксид родия, а раствор обесцвечивается. Осадок промывают декантацией горячим 5 %-ным раствором K_2SO_4 до полного исчезновения следов хлора. После этого осадок несколько раз промывают горячей водой для удаления K_2SO_4 . Отмытый гидроксид родия растворяют при нагревании и перемешивании в необходимом количестве серной кислоты (1:1).

Родий в сернокислом растворе образует комплексные соединения различного состава: желтый сульфат $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ и красный сульфат $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$. В зависимости от условий приготовления электролита в нем могут преобладать те или иные комплексные соединения родия, что проявляется в различной окраске раствора. Возможно, что желтая модификация в растворе диссоциирует с образованием гидроксоаквационных состава $Rh_n(H_2O)_{6n-m}(OH)_m^{3n-m}$ и аниона SO_4^{2-} [16]. Исследования методом электролиза родиевых электролитов подтвердили предположение о присутствии в растворах желтой формы гидроксоаквационных родия. В растворах красной формы предполагается наличие координированных сульфатогрупп типа $Rh_n(OH)_m(H_2O)_q(SO_4^{2-})_2$, не содержащих свободных групп SO_4^{2-} [17 – 18]. Состав комплексного соединения родия в свою очередь влияет на структуру и свойства получаемых осадков и на выход металла по току. Из сульфатных растворов, имеющих красную окраску, родий выделяется в основном в виде темного порошка. Из растворов желтого цвета можно получить плотные блестящие осадки [19].

Кроме того, в процессе образования гидроксида родия при приготовлении электролита из хлористого родия могут образовываться полимеризованные комплексы, присутствие которых в электролите приводит к повышению внутренних напряжений и растрескиванию покрытия.

Для того, чтобы избежать образования полимеризованных комплексов родия, предложен способ приготовления электролита, включающий химическое восстановление хлорида родия форматом натрия до родиевой черни, спекание последней с пероксидом бария и растворение размельченного спека в серной кислоте в присутствии восстановителя с последующим отделением сульфата бария и обработкой раствора активированным углем [20, 21]. Из электролита, приготовленного таким образом, в интервале плотностей тока 1 – 8 А/дм² получались беспористые мелкокристалли-

ческие блестящие осадки без трещин толщиной до 10 мкм. Однако указанный способ также не гарантирует достаточной надежности, поскольку даже небольшие отклонения в режиме приготовления приводили к различию в составе комплексов и, в конечном счете, в качестве покрытия [22].

Качество родиевых покрытий в значительной мере зависит также от чистоты продуктов, из которых готовится электролит. Ионы хлора способствуют переходу желтой модификации соединений родия в красную, что приводит к получению темных, хрупких крупнокристаллических осадков. Родиевые электролиты чувствительны не только к хлору, но и к примесям многих посторонних металлов и анионов. Вследствие большой агрессивности электролита в процессе родирования может происходить подтравливание покрываемых изделий, в результате чего в растворе могут накапливаться ионы меди, цинка, никеля, железа, серебра и др. Согласно [23], примеси перечисленных металлов, кроме никеля, являются вредными, если их содержание в электролите превышает 2 – 3 мг/л. По другим сведениям [24] присутствие в электролите примесей никеля, железа, меди, бериллия в количестве до 1 г/л не влияет на свойства родиевого покрытия.

Сульфатные электролиты родирования содержат от 2 до 60 г/л родия и 50 – 300 г/л H_2SO_4 . Для получения покрытий толщиной до 1 мкм используют растворы с малой концентрацией родия, содержащие от 2 до 5 г/л родия и 40–80 г/л серной кислоты, при катодной плотности тока 0,2 – 0,5, А/дм² и температуре 18 – 25 °С.

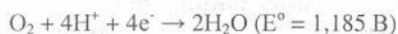
Повышение концентрации родия, а также увеличение температуры электролита и его перемешивание приводят к повышению выхода металла по току [24]. Однако при повышенных температурах происходит более энергичное растворение основного металла в порах покрытия, что приводит к уменьшению прочности сцепления и отслаиванию покрытия от основы.

Увеличение содержания родия в электролите оказывает благоприятное влияние на качество покрытий – уменьшается их склонность к растрескиванию. Однако эта тенденция не имеет ярко выраженного характера и проявляется только при толщине покрытий, не превышающих нескольких микрон [5].

Изменение содержания серной кислоты оказывает меньшее влияние на процесс родирования. Увеличение ее концентрации приводит к некоторому снижению выхода по току, значительно менее заметному по сравнению с влиянием концентрации родия [25]. Качество покрытий при этом несколько ухудшается.

Наиболее заметное влияние на свойства родиевого покрытия оказывает плотность тока. При очень низких плотностях тока до $0,2 \text{ А/дм}^2$ формируются несплошные, пористые осадки. Чрезмерно высокие плотности тока вызывают шелушение, подгар и растрескивание покрытий даже при малой толщине [3]. Предельно допустимая плотность тока возрастает с повышением концентрации родия в электролите [19].

При малых катодных плотностях тока, которые соответствуют положительным значениям потенциала, происходит восстановление кислорода по реакции [26]:



После достижения предельного тока восстановления кислорода начинается восстановление ионов родия. По мере смещения потенциала в область более отрицательных значений скорость разряда родия возрастает при неизменной скорости восстановления кислорода, в связи с чем возрастает выход по току (ВТ) родия. При достижении потенциала разряда водорода и далее при более отрицательных значениях потенциала ВТ родия начинает снижаться. Таким образом, с ростом плотности тока выход родия по току увеличивается, проходит через максимум и далее уменьшается.

Чем выше концентрация родия, тем отрицательнее потенциалы выделения водорода, тем выше выход по току родия.

Получение компактных родиевых покрытий толщиной 10 мкм и более затруднено вследствие растрескивания осадков под влиянием возникающих в них больших внутренних напряжений. Для снижения внутренних напряжений, улучшения качества осадков предложены различные органические и неорганические добавки, в том числе сульфаты алюминия и магния в количестве $10 - 100 \text{ г/л}$, селеновая кислота или ее натриевая или калиевая соли, сульфат натрия и др. [6, 18].

Проведенные в России и США исследования показали, что введение в электролит сульфата магния или алюминия несколько увеличивает внутренние напряжения покрытий, но приводит к уменьшению количества трещин [24]. Резко изменяет характер внутренних напряжений введение в электролит селеновой кислоты. По мере роста толщины осадка до $0,5 - 1,0 \text{ мкм}$ они быстро возрастают и в осадке возникает сетка тончайших трещин. При последующем росте толщины осадка внутренние напряжения уменьшаются, трещины затягиваются и исчезают. Но, с другой стороны, введение селеновой кислоты существенно снижает выход по току. Электролит с добавкой селеновой кислоты

получил распространение в США. Из него осаждают блестящие покрытия толщиной 25 мкм . Возможность осаждения толстых родиевых покрытий в электролитах с добавкой селеновой кислоты подтверждена отечественными исследователями, однако, установлено, что селен включается в родиевый осадок (до 10%), что приводит к существенному снижению износостойкости и повышению контактного сопротивления [24, 27].

В связи с высокой стоимостью родия всестороннее изучение процесса его электроосаждения затруднено, а имеющиеся литературные данные являются неполными и зачастую противоречивыми. Практически отсутствуют данные по изучению коррозионных процессов, происходящих на изделиях из различных материалов с родиевыми покрытиями. Однако существенно возросший интерес к процессу родирования в ювелирном деле и декоративно-прикладном искусстве делает изучение процесса осаждения родия и коррозионного поведения изделий, покрытых родием, весьма актуальным и перспективным.

Задачей настоящей работы являлось исследование процесса электроосаждения родия из сернокислого электролита, применяющегося для получения тонких защитно-декоративных покрытий в ювелирной промышленности, приготовленного из концентрата сульфата родия, изготовленного отечественной промышленностью и являющегося альтернативой импортным электролитам родирования. Кроме того, изучалось коррозионное поведение серебряных изделий с родиевым покрытием.

Методика эксперимента

Объектом исследования был сульфатный электролит родирования (электролит N1), содержащий 2 г/л сульфата родия $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15 \text{ H}_2\text{O}$ и 50 г/л серной кислоты. Для приготовления электролита сливали необходимое количество жидкого концентрата сульфата родия и серной кислоты и доводили объем дистиллированной водой. В ряде экспериментов помимо перечисленных компонентов в электролит вводилось 20 мл/л смачивающей добавки ЦКН-140 (электролит N2), которую производит НПП "СЭМ.М".

В качестве катодов использовали пластины из серебряной фольги. Подготовка поверхности серебряных образцов перед нанесением покрытий проводилась по следующей схеме: механическая обработка, шлифование на шкурке (№ 0) и тщательное полирование на фетровом материале, промывка холодной водой в течение $1-2 \text{ мин}$, протирка венской известью, промывка в горячей и холодной проточной воде, активирование в 10% растворе серной кислоты в течение $0,5-1 \text{ мин}$, про-

мывка в холодной воде; промывка в дистиллированной воде, сушка.

Покрyтия наносились в гальваностатическом или потенциостатическом режиме с помощью стабилизированного источника питания Б5-47 или потенциостата П-5848. При электроосаждении в потенциостатическом режиме использовали самопишущий прибор, который фиксировал изменение тока в процессе электролиза. Суммарное количество электричества, прошедшего через ячейку, определяли как площадь под кривой $I = f(\theta)$. Поляризационные кривые снимали в электрохимической ячейке объемом 200мл в потенциостатическом режиме с помощью потенциостата П-5848, программатора, самопишущего прибора. В качестве вспомогательного электрода использовали ОРТА, в качестве электродов сравнения - хлоридсеребряный или ртутно-сульфатный.

Токи коррозии определяли по известной методике с использованием поляризационных диаграмм коррозии, построенных на основе суммарных поляризационных кривых для системы однослойное металлическое покрытие-защищаемый металл [28]. Согласно этой методике, для количественного определения контактного тока, необходимо иметь значения стационарного (бестокового) потенциала исследуемой системы и поляризационную кривую катодного процесса в исследуемом растворе. Токи растворения защищаемого металла определяются графически проецированием на катодную кривую значения стационарного потенциала изучаемой системы.

Коррозионное поведение исследовалось в трех модельных средах: 5%-ный раствор хлорида натрия; пищевая коррозионная среда (портвейн "Кавказ"); раствор полисульфидов натрия 4 г/л. Хлористый натрий и сернокислый натрий имитирует воздействие на изделия из серебра морской и промышленной атмосферы, а также человеческого пота, приводящие к потускнению серебра. В портвейне "Кавказ" содержатся органические и неорганические кислоты, приводящие к коррозии серебра и его сплавов.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Характер экспериментально полученной зависимости BT_x от плотности тока для сульфатного электролита, не содержащего смачивающей добавки, при t 25°C соответствует литературным данным (рис. 1а, кр.1): в области весьма низких плотностей тока ($0,1 - 0,2 \text{ А/дм}^2$) BT_x возрастает от 50 до 64 % и далее плавно снижается до 35 % при i_k 1,5 А/дм². Процесс характеризуется интенсивным выделением водорода (особенно в области оптимальных рабочих плотностей тока - $0,8 - 1,2 \text{ А/дм}^2$), причем пузырьки водорода удерживаются на поверхности электрода и отрываются лишь при очень интенсивном

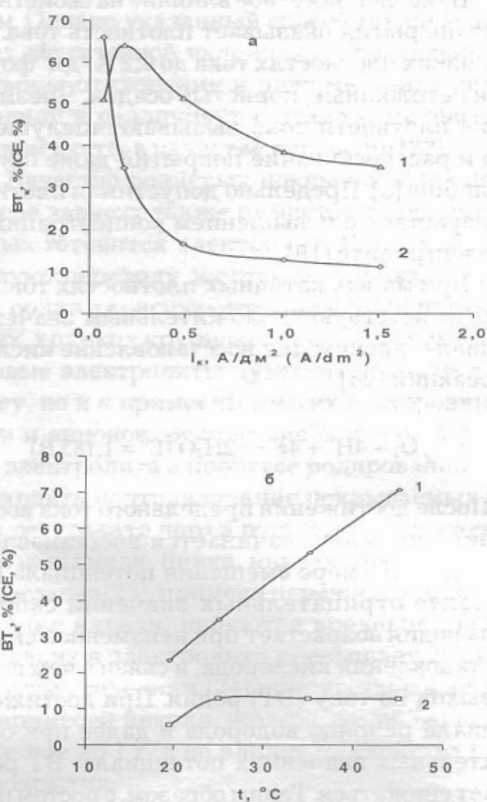


Рис. 1. Зависимость BT_x от катодной плотности тока (а) и от температуры (б)

а). 1. - электролит № 1; 2. - электролит № 2
б). Электролит №2 1. - i_c 0,2 А/дм², 2. - i_c 1,0 А/дм²

Fig. 1 Dependence of C.E. on c.d.(a) and t °C (б)

а). 1 - solution № 1; 2 - solution № 2
б). solution № 2; 1. - i_c 0,2 А/дм², 2. - i_c 1,0 А/дм²

встряхивании образца, что связано с высокой гидрофобностью блестящих родиевых покрытий. В этих условиях на формирующемся покрытии происходит сильное питтингообразование.

Иностранные производители, в частности фирма "Umicore Galvanotechnik" (бывшая "Дегусса"), предлагают на рынке сульфатный электролит родирования, содержащий смачивающее поверхностноактивное вещество, способствующее легкому отрыву пузырьков водорода даже без принудительного перемешивания и получению более сплошных и беспористых покрытий родием.

В настоящей работе было установлено, что введение в сульфатный электролит родирования 20 мл/л добавки ЦКН-140 значительно уменьшает размер пузырьков водорода, способствует их быстрому отрыву от поверхности покрытия и исключает необходимость принудительного перемешивания. Введение этой добавки меняет также харак-

тер зависимости VT_k от плотности тока (рис.1а, кр.2). При низких i_k на кривой не наблюдается максимума, а выход по току резко снижается в области i_k 0,1 - 0,5 А/дм² с 66 до 15 % и далее до 1,5 А/дм² практически не зависит от плотности тока. Судя характеру зависимости VT_k от i_k в присутствии смачивателя рассеивающая способность электролита по металлу должна быть существенно выше, чем без него.

К негативным последствиям введения в раствор смачивателя можно отнести снижение скорости осаждения покрытия, связанное с низким VT_k родия при рабочих плотностях тока. Однако время формирования покрытия толщиной 0,1 мкм составляет 4-6 мин, что вполне приемлемо с технологической точки зрения.

Характер влияния температуры на VT_k родия для низких и высоких значений i_k существенно различается. Так, при i_k 0,2 А/дм² повышение температуры от 18 до 45 °С приводит к линейному возрастанию VT_k от 23 до 71 % (рис.1б, кр1). При i_k 1 А/дм² VT_k растет лишь с повышением температуры от 18 до 25 °С с 6 до 13 % и при дальнейшем повышении температуры практически не меняется (рис.1б, кр.2). С точки зрения скорости осаждения металла и равномерности его распределения при таком характере влияния температуры выгодно вести электролиз при повышенных температурах. Однако при выборе температурного режима следует учитывать, что с повышением температуры выше 35°С существенно повышается агрессивность электролита по отношению к материалу основы, о чем свидетельствуют литературные данные.

На рис. 2 приведены начальные участки катодных поляризационных катодных кривых. При малых плотностях тока катодные поляризационные кривые электролитов 1 и 2 совпадают с кривыми соответствующих фоновых электролитов (рис.2, кр.1 и 1', 2 и 2'). Можно предположить, что при малых токах родий практически не восстанавливается электрохимически. В области потенциалов $\approx 0,3 \div -0,05$ В на кривых наблюдается предельный ток, который, судя по его величине и значениям потенциалов, является предельным током восстановления кислорода. При достижении потенциала $\approx -0,1$ В для электролита 1 и $\approx -0,3$ В для электролита 2, судя по графику, начинается процесс восстановления водорода.

В области предельного тока восстановления кислорода родий на поверхности электрода не был обнаружен. При потенциалах, соответствующих началу реакции восстановления водорода на подложке обнаружены следовые количества родия, что, вероятно, объясняется возможностью его восстановления

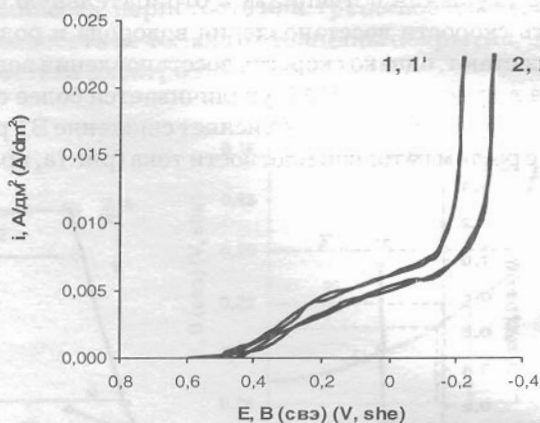


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые

Подложка Ag + 2,5 мкм Ru

1. - фоновый раствор: 50 г/л H₂SO₄; E_{ст} 0,60 В

1'. - электролит № 1; E_{ст} 0,56 В

2. - фоновый раствор + 20 мл/л ЦКН - 140; E_{ст} 0,47 В

2'. - электролит № 2; E_{ст} 0,50 В

Fig. 2. Cathodic polarization curves; base Ag + 2,5 μm Rh

1. - supporting solution: 50 g/l H₂SO₄; E_{st} 0,60 V

1'. - solution № 1; E_{st} 0,56 V

2. - supporting solution + 20 ml/l, TsKN - 140; E_{st} 0,47 V

2'. - solution № 2; E_{st} 0,50 V

ад-атомами водорода. Из литературы известно, что при очень низких плотностях тока родий может восстанавливаться адсорбированными атомами водорода, что и приводит к формированию не сплошных, пористых покрытий, плохо сцепленных с подложкой. Введение в электролит ПАВ незначительно влияет на величину предельного тока восстановления кислорода. Вместе с тем, добавка сильно затрудняет процесс выделения водорода, повышая перенапряжение его выделения примерно на 100 мВ. Адсорбция ПАВ на поверхности катода, затрудняя выделения водорода, может препятствовать восстановлению родия ад-атомами водорода, способствуя уменьшению пористости и улучшению адгезии покрытия.

Поляризационные измерения показали, что восстановление родия из сернокислых растворов протекает с большой поляризацией. Величина стационарного потенциала родия в электролитах 1 и 2 составляет +0,5 В. Осаждение же родия происходит при E $\approx -0,1$ В в электролите без добавок и E $\approx -0,3$ В в присутствии ПАВ.

Парциальные поляризационные кривые (рис.3) показывают, что в обоих электролитах по мере смещения потенциала в отрицательную область скорости восстановления водорода и родия возрастают, однако скорость восстановления водорода в присутствии ПАВ увеличивается более существенно (кр 2'), что и объясняет снижение ВТ родия с ростом катодной плотности тока (рис.1а, кр.2).

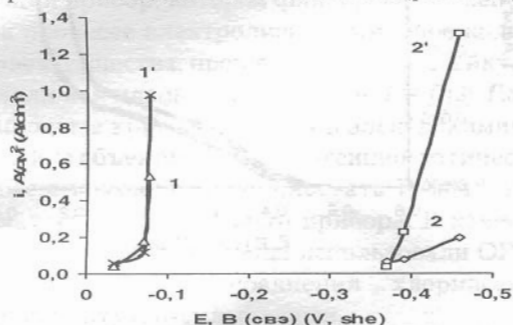


Рис. 3 Парциальные катодные поляризационные кривые восстановления родия (1,2) и восстановления водорода (1', 2') в электролите № 1 (1, 1') и электролите (2, 2')

Fig. 3. Partial polarization curves
1,2. - Rh electroreduction; 1', 2' - hydrogen electroreduction
1, 1' . - solution № 1; 2, 2' . - solution № 2

Поскольку родий применяется как защитно-декоративное покрытие для изделий из серебра, исследовано коррозионное поведение металлургического серебра без покрытия и покрытого родием толщиной 0,01 и 0,1 мкм из электролитов без добавок и в присутствии ЦКН - 140, образца из серебра с родиевым покрытием 2,5 мкм из электролита без добавки, а также образца из чистого родия в трех выбранных модельных средах. Кроме того, в соответствии с выбранной методикой [29] для определения контактных токов были сняты поляризационные кривые катодного процесса в этих средах на подложке из чистого родия (рис. 4). На кривых катодного процесса в растворе хлористого натрия (кр.1) и в пищевой среде (кр.2) в области потенциалов +0,3 ÷ -0,1В и +0,3 ÷ -0,4В соответственно наблюдаются предельные токи величиной 0,002 - 0,008 А/дм², которые согласно литературным данным [29] соответствуют токам восстановления растворенного кислорода. Исходя из этого, можно предположить, что коррозия серебра с родиевым покрытием в растворе NaCl и в пищевой среде протекает с кислородной деполяризацией.

Поляризационная кривая катодного процесса в растворе полисульфидов натрия (рис.4, кр.3) расположена в области более отрицательных потенциалов -0,4 ÷ -0,8В и не имеет площадок предельного тока. В растворе полисульфидов содер-

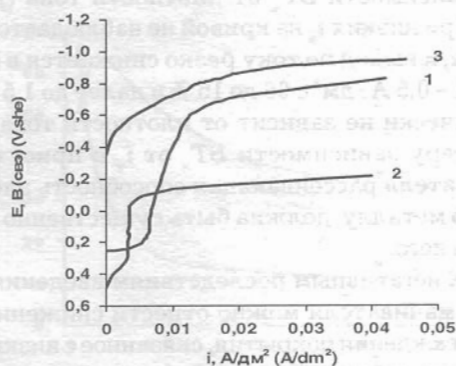
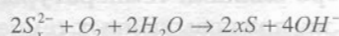


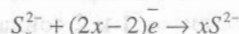
Рис. 4. Катодные поляризационные кривые в растворах 5 % NaCl (1); пищевой коррозионной среды (2); раствор 4 г/л полисульфида натрия pH 11(3).

Fig. 4. Cathodic polarization curves
1. - 5 % solution NaCl
2. - food corrosion media
3. - 4 g/l polysulphide solution

жание растворенного кислорода очень мало, поскольку, являясь сильными восстановителями, полисульфиды восстанавливают молекулярный кислород по реакции:



По этой причине на поляризационной кривой катодного процесса в среде полисульфида натрия отсутствует область восстановления кислорода. По всей видимости, сопряженной катодной реакцией процесса коррозии серебра в этой среде являются реакции восстановления на катоде полисульфидов:



что термодинамически возможно, поскольку стандартные потенциалы этих реакций равны -0,4 ÷ -0,5В [30].

Стационарный потенциал серебряного образца без покрытия в растворе хлорида натрия в первые 3 минуты резко смещается в положительную область и затем стабилизируется в области значений +0,2 В (рис.5а,б, кр.1) Потенциалы образцов с родиевыми покрытиями во всех случаях более положительны (рис.5а,б, кр.2-4), чем потенциал чистого родия и серебра с родиевым покрытием толщиной 2,5 мкм совпадают в обоих электролитах (рис.5а,б, кр.4). Потенциалы образцов с родиевыми покрытиями толщиной 0,01 и 0,1 мкм, полученными из электролита без добавок (рис.5а, кр.2,3), в первые 3 минуты также смещаются в положительную область, затем стабилизируются, и при этом не достигают потенциала родия и родиевого

покрытия толщиной 2,5 мкм (рис. 5а, кр.4). Потенциалы образцов, осажденных в присутствии ПАВ- (рис.5б, кр.2 и 3), достаточно быстро достигают значения потенциала родиевого образца (рис.5б, кр.4). Таким образом, скорость изменения потенциала во времени и его стационарное значение, косвенно

характеризующие интенсивность коррозионного процесса, и, следовательно, такие качества, как сплошность, пористость или трещиноватость, могут зависеть не только от толщины покрытия, но и от состава электролита.

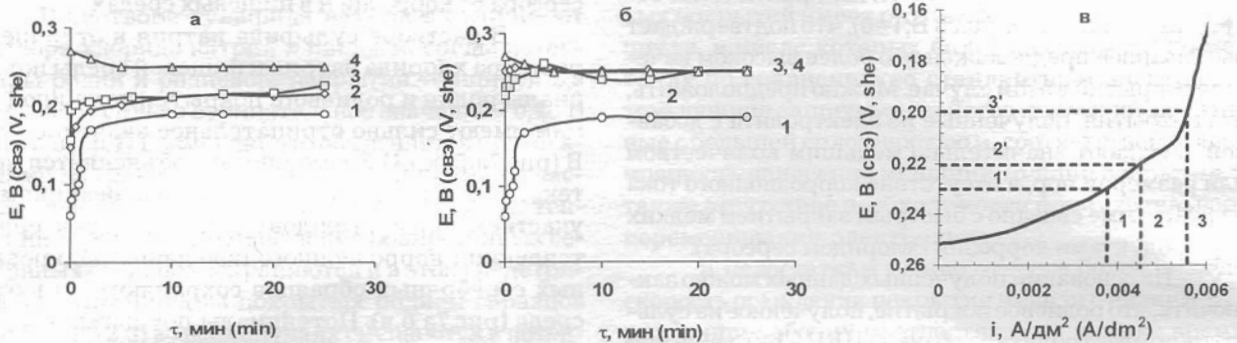


Рис. 5 Зависимость бестокового потенциала от времени для покрытий, осажденных из электролита № 1 (а), № 2 (б) и катодная поляризационная кривая (в) в 5 % растворе NaCl, t 25 °С

а) 1. - Ag, E_{cr} 0,19 В; 2. - Ag + 0,01 мкм Rh, E_{cr} 0,22 В; 3. - Ag + 0,1 мкм Rh, E_{cr} 0,23 В; 4. - Rh и Ag + 2,5 мкм Rh, E_{cr} 0,25 В;
б) 1. - Ag, E_{cr} 0,19 В; 2. - Ag + 0,01 мкм Rh, E_{cr} 0,25 В; 3. - Ag + 0,1 мкм Rh, E_{cr} 0,25 В; 4. - Rh и Ag + 2,5 мкм Rh, E_{cr} 0,25 В;
в) отрезки 1, 2, 3 равны установившимся значениям потенциалов, а отрезки 1', 2', 3' соответствующим токам коррозии для: 1, 1'. - Ag + 0,1 мкм Rh (эл-т 1); 2, 2'. - Ag + 0,01 мкм Rh (эл-т 1); 3, 3'. - Ag

Fig. 5. Dependence of stationary potential on time for coatings deposited from solutions № 1(a), № 2 (б) and (в) cathodic polarization curve of 5 % solution NaCl; t 25 °С

а) 1. - Ag, E_{st} 0,19 V; 2. - Ag + 0,01 мм Rh, E_{st} 0,22 V; 3. - Ag + 0,1 мм Rh, E_{st} 0,23 V; 4. - Rh and Ag + 2,5 мм Rh, E_{st} 0,25 V;
б) 1. - Ag, E_{st} 0,19 V; 2. - Ag + 0,01 мм Rh, E_{st} 0,25 V; 3. - Ag + 0,1 мм Rh, E_{st} 0,25 V; 4. - Rh and Ag + 2,5 мм Rh, E_{st} 0,25 V;
в) segments 1, 2, 3 are equal of stationary potentials, segment 1', 2', 3' are equal of corrosion currents for:
1, 1'. - Ag + 0,1 мм Rh (solution 1), 2, 2'. - Ag + 0,01 мм Rh (solution 1), 3, 3'. - Ag

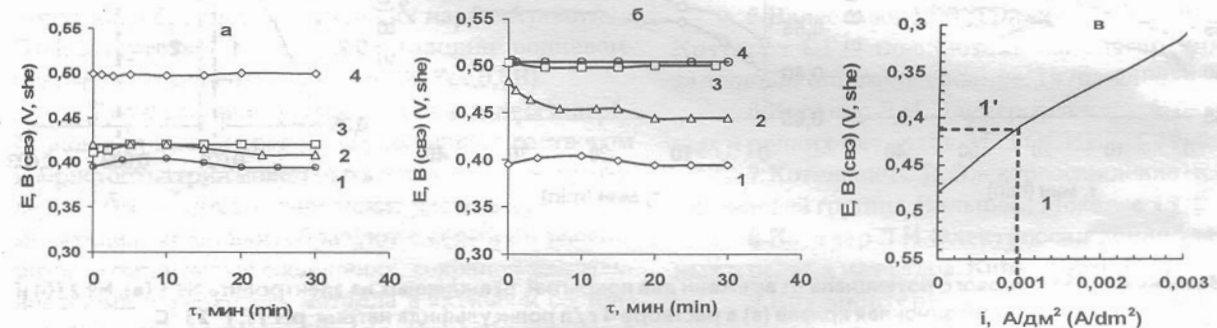


Рис. 6 Зависимость бестокового потенциала от времени для покрытий, осажденных из электролита № 1 (а), № 2 (б) и катодная поляризационная кривая (в) в пищевой коррозионной среде pH 3,2; t 25 °С

а) 1. - Ag, E_{cr} 0,40 В; 2. - Ag + 0,01 мкм Rh, E_{cr} 0,41 В; 3. - Ag + 0,1 мкм Rh, E_{cr} 0,42 В; 4. - Rh и Ag + 2,5 мкм Rh, E_{cr} 0,50 В;
б) 1. - Ag, E_{cr} 0,40 В; 2. - Ag + 0,01 мкм Rh, E_{cr} 0,44 В; 3. - Ag + 0,1 мкм Rh, E_{cr} 0,50 В; 4. - Rh и Ag + 2,5 мкм Rh, E_{cr} 0,50 В;
в) Отрезок 1 равен установившимся значениям потенциалов, отрезок 1' соответствующий ток коррозии для: Ag + 0,01 мкм Rh (эл-т 1) и Ag + 0,1 мкм Rh (эл-т 1), и Ag + 0,01 мкм Rh (эл-т 2)

Fig. 6. Dependence of stationary potential on time for coatings deposited from solutions № 1(a), № 2 (б) and (в) cathodic polarization curve of food corrosion media pH 3,2; t 25 °С

а) 1. - Ag, E_{st} 0,40 V; 2. - Ag + 0,01 мм Rh, E_{st} 0,41 V; 3. - Ag + 0,1 мм Rh, E_{st} 0,42 V; 4. - Rh and Ag + 2,5 мм Rh, E_{st} 0,50 V;
б) 1. - Ag, E_{st} 0,40 V; 2. - Ag + 0,01 мм Rh, E_{st} 0,44 V; 3. - Ag + 0,1 мм Rh, E_{st} 0,50 V; 4. - Rh and Ag + 2,5 мм Rh, E_{st} 0,50 V;
в) segment 1 is equal of stationary potential, segment 1' is equal of corrosion current for: Ag + 0,01 Rh (solution 1), Ag + 0,1 Rh (solution 1), Ag + 0,01 Rh (solution 2)

С уменьшением толщины родиевого покрытия для электролита без ПАВ от 0,1 мкм ($E_{ст} 0,22В$) до 0,01 мкм ($E_{ст} 0,23В$) токи коррозии серебра увеличиваются от 0,0035 А/см² (рис.5в, 1) до 0,0045 А/см² (рис.5в, 2), а по значениям немногим ниже, чем для чистого серебра (рис.5в,3). Токи коррозии образцов, покрытых из электролита с ПАВ, практически отсутствуют (рис.5 в; $E_{ст} 0,25 В$; $i=0$), что подтверждает высказанное предположение о более высоком качестве покрытий в этом случае. Можно предположить, что покрытия, полученные из электролита с добавкой, обладают значительно меньшим количеством или размером пор, а отсутствие коррозионного тока на диаграмме связано с быстрым закрытием мелких пор продуктами коррозии (хлоридом серебра).

На основании полученных данных можно заключить, что родиевое покрытие, полученное из сульфатного электролита с добавкой ЦКН - 140, даже при толщине 0,01 мкм достаточно эффективно защищает серебро от коррозии в хлорсодержащей среде.

Похожее коррозионное поведение проявляют все образцы и в пищевой коррозионной среде, однако, ее агрессивное воздействие более ярко выраже-

но. Видно, что потенциалы образцов, покрытых родием из электролита без ПАВ (рис.6а,кр.2,3). На основании полученных результатов можно сделать заключение, что родиевое покрытие толщиной 0,1 мкм, полученное из электролита с добавкой ЦКН - 140, является достаточно эффективной защитой для серебра от коррозии и в пищевых средах.

В растворе сульфида натрия в отличие от раствора хлорида натрия и пищевой среды потенциалы родия и родиевого покрытия толщиной 2,5 мкм имеют сильно отрицательное значение -0,40 В (рис.7а,б, кр.4) Возможно, это объясняется протекающими на границе раздела фаз реакциями с участием полисульфидов натрия. Но характерные тенденции коррозионного поведения родированных серебряных образцов сохраняются и в этой среде (рис.7а,б,в). Потенциалы покрытых родием образцов (рис.7а,б,кр.2,3) во всех случаях смещаются к потенциалу чистого родия (рис.7а,б, кр.4), причем ближе всего к нему приближается потенциал образца с покрытием толщиной 0,1 мкм, осажденным из электролита с добавкой ПАВ (рис.7б, кр.3)

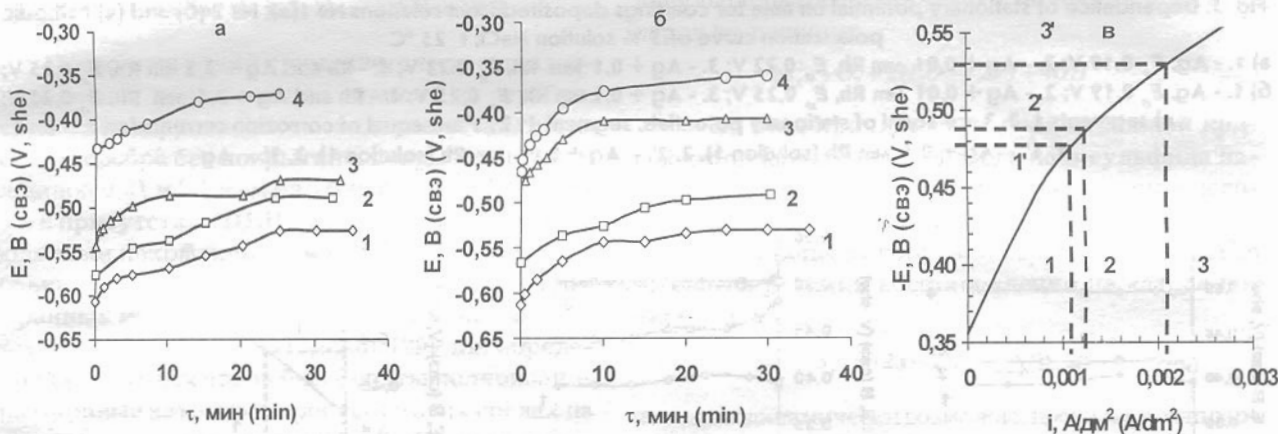


Рис. 7 Зависимость бестокового потенциала от времени для покрытий, осажденных из электролита № 1 (а), № 2 (б) и катодная поляризационная кривая (в) в растворе 4 г/л полисульфида натрия pH 11; t 25 °C

а) 1. - Ag, $E_{ст} 0,53 В$; 2. - Ag + 0,01 мкм Rh, $E_{ст} 0,49 В$; 3. - Ag + 0,1 мкм Rh, $E_{ст} 0,48 В$; 4. - Rh и Ag + 2,5 мкм Rh, $E_{ст} 0,36 В$;
б) 1. - Ag, $E_{ст} 0,53 В$; 2. - Ag + 0,01 мкм Rh, $E_{ст} 0,49 В$; 3. - Ag + 0,1 мкм Rh, $E_{ст} 0,41 В$; 4. - Rh и Ag + 2,5 мкм Rh, $E_{ст} 0,36 В$;
в) отрезки 1, 2, 3 равны установившимся значениям потенциалов, а отрезки 1', 2', 3' соответствующим значениям токов коррозии для: 1, 1'. - Ag + 0,1 мкм Rh (эл 1); 2, 2'. - Ag + 0,01 мкм Rh (эл1); 3, 3'. - Ag

Fig. 7. Dependence of stationary potential on time for coatings deposited from solutions № 1(a), № 2 (b) and (в) cathodic polarization curve in the sodium polysulphides solution 4 g/l; pH 11; t 25 °C

а) 1. - Ag, $E_{ст} 0,53 В$; 2. - Ag + 0,01мм Rh, $E_{ст} 0,49 В$; 3. - Ag + 0,1 мм Rh, $E_{ст} 0,48 В$; 4. - Rh and Ag + 2,5 мм Rh, $E_{ст} 0,36 В$;
б) 1. - Ag, $E_{ст} 0,53 В$; 2. - Ag + 0,01мм Rh, $E_{ст} 0,49 В$; 3. - Ag + 0,1 мм Rh, $E_{ст} 0,41 В$; 4. - Rh and Ag + 2,5 мм Rh, $E_{ст} 0,36 В$;
в) segments 1, 2, 3 are equal to stationary potentials, segment 1', 2', 3' are equal to corrosion currents for: 1, 1'. - Ag + 0,1мм Rh (solution 1), 2, 2'. - Ag + 0,01мм Rh (solution 1), 3, 3'. - Ag

Добавка ЦКН - 140	- 20 мл/л
Температура	- 25 °С
Катодная плотность тока	- 0,8 - 1,2 А/дм ²

На основании полученных результатов можно сделать заключение, что родиевое покрытие толщиной 0,1 мкм, полученное из электролита с добавкой ЦКН - 140, является достаточно эффективной защитой для серебра от коррозии и в пищевых средах.

В растворе сульфида натрия в отличие от раствора хлорида натрия и пищевой среды потенциалы родия и родиевого покрытия толщиной 2,5 мкм имеют сильно отрицательное значение - 0,40 В (рис.7а,б, кр.4) Возможно, это объясняется протекающими на границе раздела фаз реакциями с участием полисульфидов натрия. Но характерные тенденции коррозионного поведения родированных серебряных образцов сохраняются и в этой среде (рис.7а,б,в). Потенциалы покрытых родием образцов (рис.7а,б, кр.2,3) во всех случаях смещаются к потенциалу чистого родия (рис.7а,б, кр.4), причем ближе всего к нему приближается потенциал образца с покрытием толщиной 0,1 мкм, осажденного из электролита с добавкой ПАВ (рис.7б, кр.3) отличаются от потенциала серебра (рис.6а, кр.1) всего лишь на 10-20 мВ и весьма далеки от потенциала родия (рис.6а, кр.4). Что касается образцов, покрытых из электролита с ПАВ, то в отличие от хлоридной среды, коррозия серебра в данном случае в большей степени зависит от толщины родиевого покрытия: при толщине покрытия 0,01 мкм потенциал сдвигается относительно серебра (кр.1) уже на 40 мВ (рис.6б, кр.2), а при толщине 0,1 мкм (рис.6б, кр.3) совпадает с потенциалом родия (рис.6б, кр.4). Анодный ток серебра для образцов, полученных из электролита с ПАВ, отсутствует только при толщине родиевого покрытия не менее 0,1 мкм (рис.6б, Ест 0,5В).

Такое различие в коррозионном поведении образцов в пищевой среде по сравнению с раствором хлористого натрия может быть объяснено тем, что содержащиеся в вине органические кислоты (уксусная, муравьиная и винная) образуют с серебром растворимые комплексные соединения, сохраняя длительное время поверхность металла в активном состоянии. С другой стороны, токи растворения серебра в пищевой среде меньше (рис.4в), чем в растворе NaCl (рис.5в). Это связано, вероятно, с меньшей концентрацией растворенного кислорода, что подтверждается меньшей величиной предельного диффузионного тока на катодной поляризационной кривой (рис.4, кр.2).

Таким образом, на основании проведенных экспериментов для практического применения может быть рекомендован электролит родирования следующего состава и условий электролиза:

Сульфат родия (III) Rh ₂ (SO ₄) ₃ в пересчете на металл	- 2 г/л
Серная кислота H ₂ SO ₄ 98%	- 50 г/л

Применение сернокислого электролита родирования со смачивающей добавкой ЦКН - 140 для получения тонких защитно-декоративных родиевых покрытий имеет ряд технологических преимуществ, в числе которых более высокая РС по металлу по сравнению со стандартным электролитом; лучшие защитные свойства покрытий, связанные с большей сплошностью и, соответственно возможность нанесения меньших толщин покрытия, а также отсутствие необходимости принудительного перемешивания электролита.

К недостаткам можно отнести более низкую скорость осаждения покрытия в связи с низким VT_x родия при рабочих плотностях тока, однако время для получения покрытия толщиной 0,1 мкм составляет 4 - 6 минут, что вполне приемлемо, поэтому данный недостаток можно считать несущественным.

Литература

1. Reid F.N. "Metall finish". 1993, v 9, № 107, -P.57.
2. Новиков В.П., Павлов В.С. Ручное изготовление ювелирных украшений. Л.: Политехника. 1991. -208с.
3. Каданер Л.И., Слюсарская Т.В., Чумак Е.В. Итоги науки, сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ АН СССР. 1984. Т. 21. - С. 176.
4. Гинзбург С.И., Чалисова И.И., Евстафьева О.Н. - ЖНХ. - 1965. - 11, № 4. - С. 795
5. Вячеславов П.М., Грилихес С.Я., Буркат Г.К., Круглова Е.Г. Гальванотехника благородных металлов. Л.: Машиностроение. 1970. -240с.
6. Каданер Л.И. Электроосаждение благородных и редких металлов. М.: ГОСИНТИ. 1962. - 185с.
7. Хотьянович С.И. Электроосаждение металлов платиновой группы. Вильнюс.: Моклас. 1976. -148с.
8. Каданер Л.И. Электроосаждение благородных и редких металлов. Киев.: Техника. 1968. -192с.
9. Крузенштерн А. Гальванотехника драгоценных металлов. М.: Металлургия. 1974. -176с.
10. Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. Л.: Машиностроение. 1977. -96с.
11. Электроосаждение благородных и редких металлов. /Под ред. Л.И. Каданера. -Киев.: Техника. 1974. -162с.
12. Сулковская Ю.С., Терещенко С.В., Базилевич Т.С. Электрохимическое осаждение и применение покрытий драгоценными и редкими металлами Тез. докл. всесоюз. научно - техн. конф. Харьков. 1972. - С. 155.
13. Красиков Б.С., Миленин А.М. Защитные

металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии. М. - Л.: Наука. 1965. - 197с.

14. Каданер Л.И., Дик Т.А. ЖНХ. - 1962. - 35, № 1. - С. 311.

15. Каданер Л.И. и др. Процессы электролитического растворения и электроосаждения металлов платиновой группы. - Исследования в области гальванотехники. Новочеркасский политехнический институт. 1965. - 109с.

16. Гинзбург С.И., Чалисова И.И. ЖНХ. - 1965. - 10, № 4. - С. 815.

17. Нечаева Н.Е., Харькова Л.Б., Лукашевич М.А. Электродные процессы при электроосаждении и электрорастворении металлов. Киев.: Наукова думка. 1973. - С. 25.

18. Нечаева Н.Е., Харькова Л.Б. Электродные процессы и методы их изучения», Киев.: Наукова думка. 1978. - С. 113.

19. Самарцев А.Г., Акимова Н.Н., Квят А.И. Электроосаждение родия и платины. Л.: ЛДНТП. 1968. - 64с.

20. Кроткене Э.М., Хотянович С.И. Исследования в области осаждения металлов. Вильнюс.: 1979. - С. 129.

21. Кунце Р.А., Хотянович С.И. Тр. АН ЛитССР. - 1981. - 26, № 5. - С. 55.

22. Кроткене Э.М., Хотянович С.И. Исследования в области электроосаждения металлов. Вильнюс.: 1977. - С. 68.

23. Bacouicas G. "Galvano". -1963. - 32. N 318. - P. 115.

24. Angus H.K. «Trans. Inst. Metall Finish.», 1965. - 43, № 4. - P.133.

25. Лайнер В.И., Величко Ю.А. Электролитическое осаждение родия. М.: ГОСИНТИ. 1962. - 208с.

26. Хомутов Н.Е. Итоги науки, сер. Электрохимия. Т 1. М.: ВИНТИ АН СССР. 1966. -С. 7.

27. Технология электроосаждения родия./ Под ред. Л.И. Каданера. Киев.: Укр.НИИ науч. техн. Инф. 1968. - 44 с.

28. Розенфельд И.Л., Фролова Л.В. Защита металлов. 1968. - 4. №6. -С. 680.

29. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов. Под редакцией Цупак Т.Е. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2003. -172с.

30. Справочник по электрохимии Под ред. А.М. Сухотина. - Л.:Химия. 1981. - 488 с.

Российский химико - технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia.

Центр довузовской подготовки

Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева

К вузу школьника нужно готовить не в выпускном классе, а гораздо раньше. Подготовка к сдаче вступительных экзаменов по вечерней и заочной формам обучения для учащихся 10-х и 11-х классов.

Центр довузовской подготовки это:

- подготовка по химии, русскому языку; рисунок - для поступающих на специальность "Технический дизайн"
- подготовка по математике, заочные курсы по химии и математике
- знание требований и программ вступительных экзаменов
- адаптация к условиям университета
- учебные пособия для абитуриентов
- занятия с квалифицированными преподавателями университета

Адрес: 125047 Москва, Миусская пл.9

Телефон: (095) 973-91-54

Особенности электроосаждения покрытий никель-бор из электролитов с добавкой диметиламинборана (ДМАБ)

Ананьева Е.Ю., Рогожин В.В.

Приведены результаты исследований особенностей применения добавки диметиламинборана (ДМАБ) при электроосаждении покрытий никель-бор с низким (до 2.0% масс) содержанием бора из стандартного электролита Уоттса.

Electrodeposition of Ni-B Coating from Solutions Containing Dimethylaminoborane (DMAB)

Ananyeva E.Yu., Rogozhin V.V.

Ni-B alloys are deposited from sulfate, sulfamate, ammoniacitrate and chloride baths containing various boron-containing additives [1-4]. The use of dimethylamineborane (DMAB) additive was studied in Watts nickel baths which produced Ni-B alloys with low (up to 2.0% of weight) boron content. The process of Ni-B deposition is accompanied by side reactions leading to consumption of the additive by its catalytic decomposition, anode oxidation and hydrolysis in the solution [6]. The study of the effect of nickel solution pH on hydrolysis has shown, that at $\text{pH} < 3.5$ and temperatures 40–50°C DMAB practically completely hydrolyzes within 6 hours by reaction 1. If pH is 3.5–8.0 hydrolysis rate is stable and rather small: in 6 hours hydrolysis degree does not exceed 10% of initial concentration and this allows to use DMAB in Watts bath operating at pH 4.0–4.5. Open-circuit potential of freshly deposited Ni-B coating measured in a nickel free solution characterizes reducing properties of the additive. Such potential depends on DMAB concentration (Fig.1). When DMAB concentration is increasing the potential shifts in the negative direction from -0.12V to -0.5V . Such shift proves that DMAB has significant reduction properties and higher exchange current, than that of nickel electrodes. When DMAB concentration is more than 0.6 g/l, the potential value does not change probably due to the limited adsorption of the additive. If nickel plating is performed at temperature (45°C) and catalytic active surface, for example, nickel foil, is immersed into the solution the consumption of DMAB is 85–87% of its initial concentration (0.6 g/l) and this can be caused by an overall reaction of DMAB decomposition on catalytic active surface followed by metal deposition and this is typical for nickel plating according to reaction 2. Under

such conditions DMAB decomposition with the formation of boric acid and dimethylamine has the rate comparable with the additive consumption in the course of the electrolysis (75–78% at c.d. 0.5 A/dm²). The experiments have shown that DMAB loss due to decomposition can be reduced by adding to the solution brighteners, having strong adsorption properties. For example, introduction of additive Rado-2 2 g/l at temperature of 45°C results in the decrease of DMAB decomposition in sulfate solution by approximately 50%. According to [7], in solutions with DMAB initially a film is formed at the surface of freshly deposited catalyst metal, which consists mainly of DMAB decomposition products, formed in a dissociative adsorption reaction (3), typical for DMAB [8]. Borine radical $\text{Ni}\dots\text{BH}_3$ formed decomposes with the release of elementary boron (reaction 4), forming rather strong bond with surface nickel atoms [7] or takes part in a competing hydrolysis reaction (reaction 5). The surface of catalyst metal is gradually accumulating boron atoms. When metal surface is saturated with boron, the latter can react with aqueous media (reaction 6). Corresponding value of the potential can be determined using formula 7. At pH 4.0 and temperature of 45°C the E_0 value is approximately equal to -1.0V . Electrons released (reaction 6) reduce hydrogen or metal ions and this results in the chemical component of Ni-B plating deposition processes and hydrogen evolution especially at higher temperatures (reaction 8).

The open-circuit potential of Ni-B electrode in sulfate solution is determined by kinetic parameters of anodic reaction of surface boron oxidation (6) and cathodic reaction of hydrogen and nickel ions reduction (8). The release of surface boron in the course of dissociative adsorption reaction results in

the activation of Ni-B electrode surface. In the course of external anode polarization the DMAB or its catholytic decomposition products begin to oxidize at more negative potentials, than the process of anode nickel dissolution (Fig.2). DMAB anodic oxidation rate on the surface of Ni-B electrode has maximum value at certain DMAB concentration. Cathodic curve taken in DMAB-free solution crosses has an intersection point with anodic curves at potentials ranging from -0.41 to -0.43V depending on DMAB concentration. Current density at these potential makes is equal to 0.05-0.06 A/dm². Hence, maximum contribution of chemical reaction may constitute 5 to 10% at low cathode current density of 0.5-1.0 A/dm². The maximum DMAB consumption is reached at potentials close to open-circuit potential, shown in Fig.1. If potential is shifted to anodic or cathodic direction DMAB consumption is significantly reduced. Greater DMAB consumption at lower current density can be explained by smaller polarization of cathode and anode processes under such conditions. The reduction of DMAB consumption rate under anodic polariza-

tion is due to decrease of DMAB oxidation currents (Fig.2); consumption decrease under cathodic polarization is related with lower DMAB adsorption [10]. Hence, under the conditions of Ni-B plating the contribution of chemical reaction is in inverse proportion to current density. Additive consumption related with electrode reactions at Ni-B electrode in the area of potentials -0.7V+-0.8V is approximately 90% of the total consumption. About 20-30% of DMAB consumption is due to the inclusion of boron into the deposit. The rest is consumed by oxidation according to reactions (5) and (6). The dependence of boron content on DMAB concentration at various current densities is practically rectilinear. An increase in additive concentration from 0.2 to 0.8 g/l caused an increase in boron content from 0.4% to 2.5% at current density 2 A/dm². At higher current densities boron content decreases. The rate of boron inclusion is increasing with increasing DMAB concentration (Fig.4), however, at current densities above 3 A/dm² it becomes approximately constant, probably, due to DMAB desorption at high negative potentials.

Гальванические покрытия сплавами никель-бор осаждают из серноокислых, сульфаминовых, аммиачно-цитратных и хлоридных электролитов при добавлении в них различных борсодержащих соединений [1-4].

В работе исследовались особенности применения диметиламинборана (ДМАБ) в качестве борсодержащей добавки при электроосаждении покрытий никель-бор с низким (до 2.0% масс) содержанием бора.

Постановка задачи связана с тем, что другие борсодержащие добавки или малопригодны для использования в электролитах гальванического никелирования из-за большого объемного гидролиза и нестабильности в работе (NaBH₄) или производятся в малых количествах, что не удовлетворяет потребностям практики. Производство хорошо зарекомендовавших себя добавок (Na₂B₁₀H₁₀, N₂H₄*BH₃, K₂B₁₂H₁₂) сопряжено с рядом технологических трудностей.

ДМАБ, как восстановитель, широко используется в растворах химического никелирования для получения покрытий никель-бор различного состава, не является дефицитным, производится в достаточных количествах и имеет относительно невысокую стоимость.

Применение ДМАБ в качестве борсодержащей добавки при электроосаждении сплавов никель-бор изучено мало [5].

В практике наиболее широко применяются серноокислые электролиты никелирования, поэтому изучение влияния добавки ДМАБ на процесс электроосаждения покрытий никель-бор проводи-

лось в стандартном электролите Уоттса с добавкой ДМАБ в количестве 0,2+1,0 г/л.

Исследования по гидролизу, каталитическому разложению ДМАБ и электроосаждению покрытий проводились в термостатированной ячейке объемом 200 мл, а также в Ш-образной ячейке с разделенными катодным, анодным и средним пространствами.

Поляризационные исследования проводились на потенциостате П 5848 в потенциостатическом и потенциодинамическом режимах при скорости развертки потенциала 2мВ/с. Поляризационные и потенциометрические измерения осуществлялись в ячейке ЯСЭ-2, объемом 100 мл. Изменение потенциалов во времени фиксировалось потенциометром КСП-4.

Под расходом ДМАБ в % понималось уменьшение его концентрации за определенный промежуток времени по отношению к исходной концентрации.

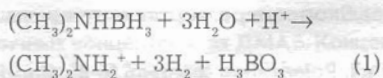
Концентрации добавки ДМАБ определялась йодометрическим методом и методом потенциометрического титрования [5]. Анализ покрытий на содержание бора проводили методом потенциометрического титрования гидроксидом натрия раствора сорбито-борной кислоты, полученного после растворения покрытий никель-бор при добавлении раствора сорбита [3].

Предварительными опытами было установлено, что при введении в электролит ДМАБ значительно увеличиваются внутренние напряжения

растяжения в осаждаемом покрытии Ni-B и осадок часто растрескивается и шелушится. Поэтому в электролит вводили серосодержащую блескообразующую добавку "Rado2" – аналог сахараина, которая обеспечила получение качественных, прочносцепленных покрытий.

Процесс осаждения покрытия никель-бор сопровождается побочным процессом – расходом борсодержащей добавки, связанным с ее каталитическим разложением, анодным окислением и гидролизом в объеме раствора [6]. Скорость этих реакций зависит от pH электролита и его температуры, что нужно учитывать при выборе растворов гальванического никелирования и режимов их работы.

Исследование зависимости объемного гидролиза, определенного по изменению концентрации ДМАБ, от pH раствора показало, что при обычных рабочих температурах электролитов гальванического никелирования (40-50°C, при pH < 3,5) ДМАБ практически полностью гидролизуется за 6 часов по реакции:



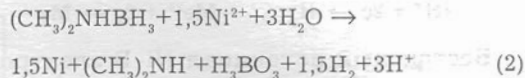
В интервале pH 3,5 ÷ 8 степень гидролиза ДМАБ стабильна и сравнительно невелика и составляет за 6 часов не более 10% от исходной концентрации. В щелочной среде гидролиз уменьшается до 3-4%. Следовательно, введение ДМАБ в сульфатный электролит никелирования будет оправдано при pH 3,5 ÷ 5,0 с учетом возможных потерь добавки на гидролиз.

ДМАБ является достаточно сильным восстановителем, поэтому при гальваническом осаждении покрытия никель-бор всегда можно ожидать вклада химического восстановления сплава, что будет отражаться на качестве покрытия, стабильности его состава и выходе по току.

Стационарный потенциал свежесаждаемого покрытия Ni-B в присутствии ДМАБ может характеризовать восстановительные свойства добавки. При введении в электролит добавки ДМАБ стационарный потенциал смещается в отрицательном направлении от -0,12 В до примерно -0,5 В (рис.1). Такой сдвиг потенциала может быть связан с тем, что ДМАБ обладает значительными восстановительными свойствами. Увеличение концентрации ДМАБ от 0,2 до 0,6 г/л мало влияет на потенциал электрода. При концентрации ДМАБ более 0,6 г/л значение компромиссного потенциала не изменяется, что может быть связано с предельными адсорбционными возможностями добавки.

При введении в электролит никелирования в

условиях рабочей температуры (45°C) каталитически активной поверхности, например, никелевой фольги поверхностью 4,5 дм²/л, расход ДМАБ составил 85-87% от исходной концентрации в 0,6 г/л, что может быть обусловлено протеканием суммарной реакции разложения восстановителя на каталитически активной поверхности с выделением металла, как это характерно для процесса химического никелирования с ДМАБ:

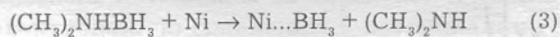


Расход добавки при электроосаждении покрытия при плотности тока 0,5 А/дм² в аналогичных условиях составляет 75-78%.

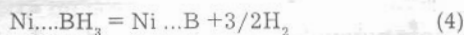
Таким образом, при наличии каталитически активной поверхности в отсутствие тока разложение ДМАБ с образованием борной кислоты и диметиламина идет с такой скоростью, которая сопоставима с расходом добавки при электролизе.

Как показали исследования, снизить потери ДМАБ на разложение можно введением в электролит обычных ПАВ – блескообразователей, обладающих сильными адсорбционными свойствами. Так, серосодержащая добавка Rado-2, введенная в растворы в количестве 2 г/л привела к снижению расхода ДМАБ на каталитическое разложение при температуре 45°C примерно в 2 раза.

Согласно [7], в растворах с ДМАБ в первоначальный момент времени на поверхности свежесаждаемого металла-катализатора никеля фиксируется образование пленки, состоящей в основном из продуктов реагирования ДМАБ, образующихся в ходе реакции диссоциативной адсорбции, характерной для ДМАБ [8]:



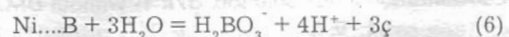
Образующийся радикал борина Ni...BH₃ распадается с выделением элементарного бора, образующего достаточно прочные связи с поверхностными атомами никеля [7]:



или же подвергается конкурирующей реакции гидролиза



Поверхность металла-катализатора постепенно обогащается связанным бором. После насыщения поверхностного слоя металла бором становится возможным его взаимодействие с водной средой:



Потенциал этого превращения может быть оценен по формуле

$$E_0 = -0,687 - 0,0788pH + 0,0197 \lg[H_2BO_3] \quad (7)$$

При pH 4 и температуре 45°C значение E_0 составляет около -1,0 В.

При протекании реакции (6) освобождающиеся электроны расходуются на восстановление ионов водорода или металла, что приводит к появлению химической составляющей процессов осаждения покрытий никель-бор и выделения водорода, особенно при повышенных температурах:



Бестоковый потенциал Ni-B электрода в сульфатном электролите будет в целом определяться соотношением кинетических возможностей анодной реакции окисления поверхностного бора (6) и катодной – восстановления ионов водорода и никеля (8).

Выделение поверхностного бора за счет протекания реакции диссоциативной адсорбции приводит к активации поверхности Ni-B электрода. При этом ДМАБ или продукты его каталитического распада при анодной поляризации начинают окисляться при более отрицательных потенциалах (рис.2, кр.2-5), чем протекает процесс анодного растворения никеля (кр.1). Анодное окисление ДМАБ на поверхности никель-бор электрода протекает с явно выраженным максимумом плотности тока от концентрации ДМАБ. Совпадение точек максимума анодного тока с величиной бестокового потенциала Ni-B электрода в растворе без ДМАБ свидетельствует о каталитическом окислении добавки в этих условиях.

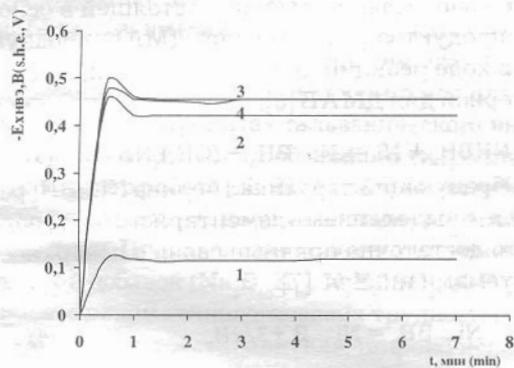


Рис. 1. Изменение компромиссного потенциала никель-бор электрода во времени при t 45°C. Концентрация ДМАБ в электролите, г/л: 1. - 0; 2. - 0,2; 3. - 0,4; 4. - 0,6

Fig. 1. Mixed potential of Ni-B electrode at 45°C as a function of time.

DMAAB concentration in the solution, g/l: 1- without DMAAB; 2 - 0,2; 3 - 0,4; 4 - 0,6

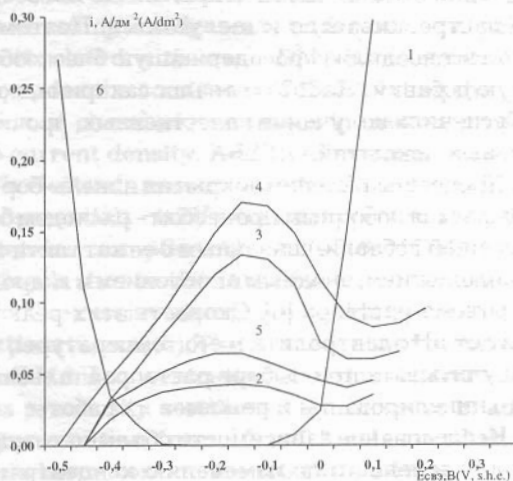


Рис.2. Поляризационная диаграмма, снятая при t 45°C на Ni-B электроде:

1. - 0 г/л ДМАБ; 2. - 0,2 г/л ДМАБ; 3. - 0,4 г/л ДМАБ;
 4. - 0,6 г/л ДМАБ; 5. - 0,6 г/л ДМАБ+Rado 2 - 2 г/л;
 6. - катодная кривая при ДМАБ - 0 г/л.
- Скорость развертки потенциала 2 мВ/с

Fig.2. Polarization diagram, Ni-B cathode at t 45°C:

1. - without DMAAB; 2. - 0,2 g/l DMAAB; 3. - 0,4 g/l DMAAB;
4. - 0,6 g/l DMAAB; 5. - 0,6 g/l DMAAB+Rado 2 - 2 g/l;
6. - cathodic curves without DMAAB. Potential sweep 2 mV/s

В присутствии добавки Rado-2 плотности тока окисления значительно ниже (рис.2, кривая 5). Вклад химической составляющей при электроосаждении покрытий никель-бор можно оценить на основании поляризационной диаграммы, используемой для объяснения процесса химической металлизации, протекающей по электрохимическому механизму [9]. Катодная кривая, снятая в растворе без ДМАБ, пересекает анодные кривые, соответствующие концентрациям ДМАБ 0,2; 0,4; 0,6 г/л, в области потенциалов от $E = -0,41V$ до $E = -0,43V$, плотности тока при этих потенциалах составляют 0,25 - 0,05 А/дм². Следовательно, максимальный химический вклад в величину выхода по току можно ожидать в пределах 5-10% при низких плотностях катодного тока 0,5-1,0 А/дм².

Рабочий диапазон потенциалов катодного осаждения никеля в присутствии ДМАБ составляет - 0,65 - 0,8 В (рис.3), в котором соосаждение никеля за счет химического процесса будет ослаблено за счет торможения анодной стадии окисления ДМАБ или продуктов его распада.

Вклад химической составляющей в процесс электроосаждения сплава должен сказываться на увеличении выхода по току при повышении концентрации добавки. Однако, измеренный выход по току для всех условий опытов в растворах с добавкой ДМАБ получился не выше, а даже меньше на

5-7%, чем в чистом электролите никелирования.

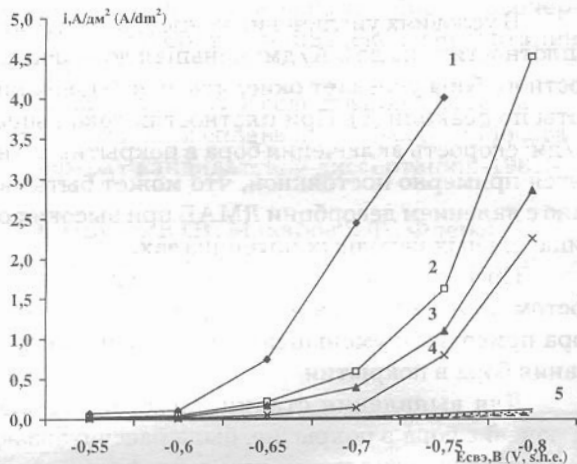


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые осаждения никеля при различных концентрациях ДМАБ. Концентрация ДМАБ, г/л: 1. - 0; 2. - 0,2; 3. - 0,4; 4. - 0,6; 5. — кривые, снятые в фоновом растворе без соли никеля при концентрации ДМАБ: 0 - 0,6 г/л (область выделения водорода)

Fig.3. Cathodic polarization curves for nickel deposition DMAB concentration in the solution, g/l: 1. — without DMAB; 2. - 0,2; 3. - 0,4; 4. - 0,6; 5. - solution without Ni²⁺, DMAB concentration: 0 - 0,6 g/l (area of hydrogen evolution)

Катодные поляризационные кривые осаждения никеля в присутствии ДМАБ различной концентрации, полученные методом измерения потенциала при заданной плотности тока (рис. 3), показали увеличение катодной поляризации с ростом концентрации добавки ДМАБ.

Поляризационные кривые выделения водорода, снятые в растворе без соли никеля, находятся в области более отрицательных потенциалов, а введение добавки ДМАБ практически не сказывается на процессе выделения водорода ввиду отсутствия адсорбции добавки в этих условиях [10].

Таким образом, затруднения процесса выделения никеля в электролитах с ДМАБ при неизменности хода поляризационных кривых выделения водорода могут привести к некоторому снижению выхода по току при увеличении концентрации ДМАБ.

Сравнивая область потенциалов осаждения чистого никеля (-0,3÷-0,5В) из поляризационной диаграммы с областью электроосаждения покрытия никель-бор в условиях добавления ДМАБ (-0,6÷-0,8В) можно сделать вывод, что включение бора в области максимальных токов окисления

ДМАБ не происходит, так как потенциальная область электроосаждения покрытия более отрицательна. Включение бора возможно за счет каталитического разложения добавки на свежесозданном никелевом покрытии и снижения скорости его окисления по реакции (6) при катодных потенциалах.

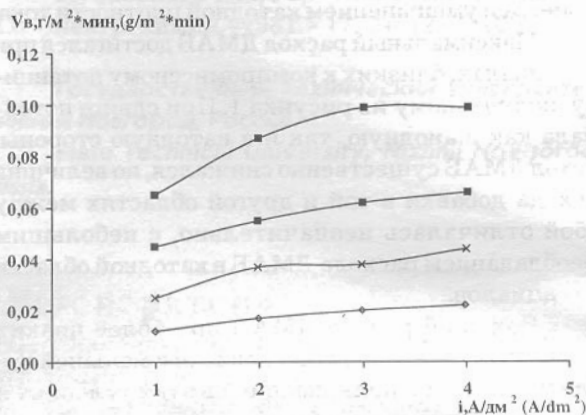


Рис. 4. Зависимость скорости включения бора в никелевое покрытие от плотности тока. Температура электролита 45°С. Концентрация ДМАБ в электролите, г/л: 1. - 0,2; 2. - 0,4; 3. - 0,6; 4. - 0,8

Fig.4 — Effect of C.D. on boron depositions rate. Bath temperature 45°С. DMAB concentration g/l: 1. - 0,2; 2. - 0,4; 3. - 0,6; 4. — 0,8

Реализация более отрицательного компромиссного потенциала на никелевом и никель-бор электродах, по сравнению с потенциалами этих электродов в растворе без ДМАБ, и наличие пика анодного окисления говорят о первоочередном участии ДМАБ при анодной поляризации, хотя в условиях растворения никелевого анода этот процесс может быть подавлен, о чем говорит практически неизменный выход по току растворения никеля.

Для исследования расхода ДМАБ на каталитически активной поверхности в условиях электрохимического осаждения сплава никель-бор, была проведена серия опытов, в которых среднее, катодное и анодное пространства ячейки были разделены химически стойкой тканью, препятствующей смешению растворов приэлектродных пространств, где в процессе электролиза происходит изменение концентрации ДМАБ. В каждом опыте количество электричества поддерживалось постоянным, исходная концентрация ДМАБ составляла 0,6 г/л.

Расход в среднем пространстве был обусловлен только объемным гидролизом ДМАБ; в катодном и анодном пространствах, кроме объемного гидролиза, соответственно – каталитическим разложением добавки на катоде и окислением ДМАБ на аноде.

Во всех пространствах наблюдалось увеличение расхода ДМАБ с повышением температуры процесса и уменьшением катодной плотности тока.

Максимальный расход ДМАБ достигался при потенциалах, близких к компромиссному потенциалу, полученному из рисунка 1. При сдвиге потенциала как в анодную, так и в катодную стороны, расход ДМАБ существенно снижался, но величина расхода добавки в той и другой областях между собой отличалась незначительно, с небольшим преобладанием расхода ДМАБ в катодной области потенциалов.

Большой расход ДМАБ при более низких плотностях тока может быть связан с меньшей катодной и анодной поляризацией в этих условиях и отмеченной нами экстремальной зависимостью расхода ДМАБ от потенциала этих процессов.

Уменьшение расхода ДМАБ при анодной поляризации связано с понижением токов окисления диметиламинборана (согласно рисунка 2), снижение расхода при катодной поляризации – с уменьшением адсорбционных возможностей ДМАБ [10].

Следовательно, в условиях электроосаждения покрытия доля химического вклада будет тем меньше, чем больше рабочая плотность тока.

Состав сплава никель–бор зависит от режима процесса никелирования и концентрации добавки ДМАБ.

Зависимость процентного содержания бора от концентрации ДМАБ при различных плотностях тока имеет практически линейный характер и при повышении содержания добавки от 0,2 до 0,8 г/л количество бора в покрытии увеличивается с 0,4% до 2,5 % при плотности тока 2 А/дм². С ростом плотности тока процентное содержание бора в покрытии уменьшается.

Увеличение процентного содержания бора в покрытии с ростом концентрации ДМАБ в растворе и уменьшением плотности тока определяется параллельно протекающих процессов электрохимического осаждения никеля, как катализатора и химического распада бор добавки на катализаторе с включением бора [3]. С ростом плотности тока увеличивается скорость обновления поверхности никелевого катализатора, на котором будет адсорбироваться и распадаться все большее количество ДМАБ с включением бора по реакции (4).

Скорость включения бора увеличивается с ростом концентрации ДМАБ при всех плотностях

тока (рис.4); повышение концентрации добавки в электролите способствует большему содержанию бора в покрытии и при фиксированной плотности тока.

В условиях увеличения концентрации ДМАБ и плотности тока до 3 А/дм² меньшая доля поверхностного бора успевает окисляться до борной кислоты по реакции (6). При плотностях тока выше 3 А/дм² скорость включения бора в покрытие становится примерно постоянной, что может быть связано с явлением десорбции ДМАБ при высоких отрицательных катодных потенциалах.

Преобладание скорости осаждения никеля с ростом плотности тока над скоростью включения бора приводит к уменьшению процентного содержания бора в покрытии.

Для выявления стадии, контролирующей включение бора в покрытие, была рассчитана эффективная энергия активации этого процесса.

Температурно-кинетический метод исследований показал, что тангенс угла наклона зависимости логарифма скорости включения бора от обратной температуры, характеризующий эффективную энергию активации процесса, не имеет постоянного значения и изменяется в зависимости от температурного интервала.

В интервале температур 35+45°С величина эффективной энергии активации составляет 25+27 кДж/моль. В данной области температур процесс протекает со смешанным диффузионно-кинетическим контролем. При более высоких температурах (45+55°С) эффективная энергия активации включения бора составляет 50+55 кДж/моль, что соответствует кинетическому контролю.

Количество бора в сплаве никель–бор несколько возрастает с повышением температуры до 35+45 °С, а затем уменьшается. При температуре 55°С бора в осадке меньше, чем при 45°С, что может быть связано с увеличением окисления «поверхностного» бора до борной кислоты. Эта зависимость совпадает с зависимостью, описанной в [1,7].

Авторы выражают большую признательность профессору Флёрову В.Н. за оказанную помощь при написании статьи.

Литература

- 1 Рогожин В.В., Грибанова Ю.Н., Флёров В.Н. Гальванотехника и обработка поверхности. –2000. –8, №3. – С.29.
2. Ерусалимчик И.Г., Комарова Т.Г., Баранова В.С., Есельсон Б.Н., Швец И.Б. Электронная техника., 1981. –сер.2. Полупроводниковые приборы, вып.2. – С.72.
3. Дягилев В.А. Гальваническое осаждение функциональных никель–бор покрытий на изделия

радиоэлектронной аппаратуры. – Горький: кандидатская диссертация., 1987. – 137 с.

4. Езикян А.Я. Исследование и разработка электрохимического способа нанесения покрытий сплавами никель-бор и кобальт-бор. Новочеркасск: Автореферат кандидатской диссертации. 1976. – 18 с.

5. Пашкина Л.А. Исследование процесса электроосаждения сплава никель-бор. – Москва: Автореферат кандидатской диссертации.-1981.-14 с.

6. Прусов Ю.В., Макаров В.Ф., Флеров В.Н. Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. –1992. -35, №2.-С.3.

7. Прусов Ю.В., Макаров В.Ф., Косов А.М., Костяновский М.А. Журнал прикладной химии – 1989. -62.№ 8. – С.1719.

8. Lelental M. Dimethylamine borane as the reducing agent is electorless plating systems. – J.Electrochem. Soc., -1973, -№120.-Р.1650.

9. Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия. 1985.-144 с.

10. Сазонова С.В., Горбунова К.М., Иванов М.В. Электрохимия. -1981. – 17, № 12.- С.1865.

**Государственный технический университет,
Нижний Новгород, Россия
State Technical University, Nizhnii Novgorod,
Russia.**



НПК «Регенератор»

предлагает бессточную систему малоотходной технологии (МОТ) с замкнутым циклом использования промывных вод гальванических процессов покрытий, основанную на использовании установки локальной очистки стоков (УЛОС) с уникальным минерально-углеродным сорбентом (МУС)

МУС – твердые сферические гранулы черного цвета, приготовленные по определенной технологии, не токсичные. Имеется токсикологический паспорт и сертификат. МУС легко регенерируется с восстановлением первоначальных свойств, работает до полного физического износа, обладает бифункциональными свойствами (катионита и анионита), сорбирует: хром, медь, никель, цинк, свинец, ртуть, олово, висмут, кадмий, циан, серебро, золото, радионуклиды. МУС работает только на деминерализованной или дистиллированной воде, экономичнее ионообменных смол.

Для процессов хромирования УЛОС работает без появления в стоках ионов хрома не менее 1 года, а затем необходимо провести регенерацию МУС в течение 16 часов. Регенерация МУС проводится по такой же технологии, как регенерация ионообменных смол. После регенерации УЛОС вновь работает не менее года и так далее: работа—регенерация—работа свыше 17 лет. Для свинца, олова, висмута непрерывный цикл до регенерации сорбента составляет 8 месяцев; для циана — 6; для меди — 5; для кадмия — 3; для никеля — 2; для цинка — не менее 1 месяца.

УЛОС из трех фильтров емкостью 150 л, высотой около 1,8 м занимает площадь 0,3 м² и монтируется в непосредственной близости от гальванической линии.

Мы гарантируем проектирование, изготовление, доставку, монтаж и ввод УЛОС в эксплуатацию в течение 3-х месяцев с момента перечисления денежных средств на Р/сч НПК “Регенератор”.

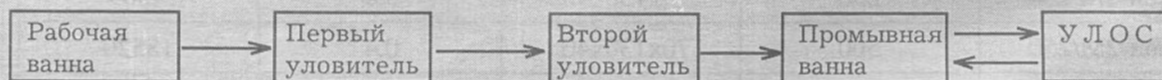
Стоимость системы УЛОС из трех фильтров — 17,3 тыс. у.е. с авторским и гарантийным надзором за работой системы в течение года.

Затраты на разработку и внедрение системы УЛОС НПК “Регенератор” окупаются за 1–2 года. При этом полностью прекращается сброс стоков в городскую канализацию, а потребление воды питьевого качества на нужды процессов гальванопокрытий сокращается на 98%.

Аналогичные системы лучших мировых фирм стоят в 3 раза дороже, а межрегенерационный цикл составляет не более 0,5 месяца при гарантии срока работы всей системы не более 5 лет.

УЛОС НПК “Регенератор” внедрена на предприятиях: Москвы, Белгород-Днестровска, Одессы, Тихвина, Львова, Караганды, Аткарска, Туапсе, Истры, Новокузнецка, Орла, Босковице (Чехия).

ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА МОТ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ



Разработчик системы МОТ, к.т.н., с.н.с. Б.Н.Нечаев
Тел. (095) 185-86-77, факс/тел. (095) 777-59-92, 706-44-28

Сравнительная оценка эффективности удаления ионов кадмия из ванн улавливания и хроматных растворов с помощью погружного электрохимического модуля

**Сироткин В.И., Кругликова Е.С., Бобылева Е.А., Тураев Д.Ю.,
Кругликов С.С.**

Изучены процессы удаления ионов кадмия из ванны улавливания после операции кадмирования в сульфатно-аммонийном электролите и из хроматного раствора. В первом случае кадмий осаждался на катоде непосредственно из промывной воды в ванне улавливания, а во втором - из вспомогательного раствора, отделенного от хроматного раствора катионитовой мембраной. Полученные результаты показывают, что максимальная эффективность процесса в ванне улавливания, соответствующая режиму предельного диффузионного тока, значительно превосходит эффективность процесса удаления кадмия из хроматного раствора. Это различие связано с ролью переноса ионов кадмия через катионитовую мембрану. Скорость переноса весьма мала из-за низкой относительной концентрации ионов кадмия.

Comparative Evaluation of the Rates of the Removal of Cadmium Ions from Process Solutions and Reclaim Tanks

**Sirotkin V.I., Kruglikova E.S., Bobyleva E.A., Turaev D.Yu.,
Kruglikov S.S.**

Membrane electrolysis with help of Immersed Electrochemical Module (IEM) is an effective way to reduce considerably the input of cadmium ions into waste water in plating shops. Two types of such processes are now used for such purposes: (A) direct electrodeposition of cadmium metal and simultaneous removal of anionic solution components by their transfer through anionic membranes (Fig.1a) and (B) electrolytic transfer of cadmium ions into an auxiliary solution through a cationic membrane followed by the electrodeposition of cadmium from this auxiliary solution (Fig.1b). Rinse water in the reclaim tank after cadmium plating and chromate-based solution (Table) were used in the experiments. Electrodeposition of cadmium in the reclaim tank (Fig. 2) lead to rapid reduction of cadmium content and the removal rate was found to be proportional to cadmium ions

concentration (Fig. 3). Current efficiency is gradually falling down in the course of the electrolysis (Fig. 4). For the second (B) system similar experiments show much lower rate of cadmium ions removal (Figs. 5 & 6) due to the limitations caused by the ionic transport of cadmium ions through the cationic membrane. The rate of cadmium ions transfer through the membrane is determined by their transport number which, in its turn, depends on the ratio of their concentration in the chromate solution and the total ionic concentration. As this ratio is rather low, the transport number is close to one percent. It should be noted that at higher cadmium content its transfer rate will be proportionally increasing. At low concentrations the transfer rate can be increased only by applying higher currents.

Введение

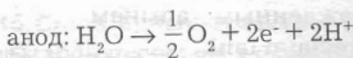
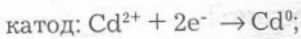
В последние годы для предотвращения попадания ионов кадмия в сточные воды гальванических цехов успешно применяются погружные электрохимические модули (ПЭМ) [1]. Существует два типа процессов извлечения ионов кадмия из промывных вод и растворов на участке кадмирования с использованием ПЭМ:

(А) путем электроосаждения на катоде, помещенном непосредственно в ванну непроточной промывки (ванну улавливания);

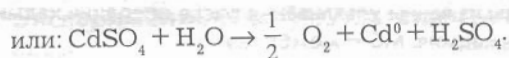
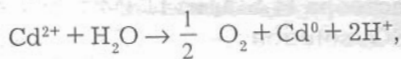
(Б) путем миграционного переноса ионов кадмия из какого-либо раствора, находящегося в ванне, через ионообменную мембрану во вспомогательный раствор внутри погружного электрохимического модуля, помещенного в эту ванну.

Рис. 1а иллюстрирует схему (А). Подвески (барабаны или корзины) с деталями из ванны кадмирования переносят в ванну улавливания. Ионы кадмия, занесенные в промывную воду ванны улавливания с деталями, разряжаются на катоде, образуя черный губчатый осадок. Катод с таким осадком периодически переносят в ванну кадмирования и завешивают на анодную штангу, где кадмиевая губка быстро растворяется. Ионы сульфата, заносимые с деталями в ванну улавливания, под действием электрического тока переходят через анионную мембрану внутрь погружного модуля. Когда концентрация ионов сульфата в растворе внутри ПЭМ превысит их концентрацию в ванне кадмирования, часть раствора (1/3-1/4) из модуля добавляют в ванну кадмирования, а в модуль доливают чистую воду.

Казалось бы, что для удаления ионов кадмия из ванны улавливания достаточно двух электродов: катода, на котором будет осаждаться кадмий, и анода из металла, устойчивого в данном растворе. Погружной модуль, в который переходят ионы сульфата, вроде бы, и не нужен. Однако, если учесть все изменения, происходящие в ходе этого процесса в ванне улавливания, становится ясно, что без модуля, внутри которого помещают анод, осаждение кадмия на катоде быстро прекратится. Для того, чтобы понять, что происходит в ванне улавливания, рассмотрим суммарный итог катодной и анодной реакций:



Уравнение суммарной реакции:

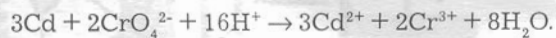


Таким образом, осаждение одного атома кадмия на катоде сопровождается появлением в ванне улавливания одной молекулы серной кислоты. В течение длительного электролиза концентрация кислоты в промывной воде достигнет такого значения, при котором электроосаждение кадмия на катоде прекратится. При наличии модуля эта кислота (ионы SO_4^{2-}) будет переходить из ванны улавливания внутрь модуля и накапливаться в нем.

Отличительная особенность процессов, для которых можно использовать схему (А) - отсутствие в технологическом растворе компонентов, контакт которых с катодом должен быть исключен.

Типичным примером процесса на участке кадмирования, для которого схема (А) непригодна,

является процесс извлечения ионов кадмия из хромат-содержащих растворов: растворы осветления, пассивации и снятия кадмиевых покрытий содержат ионы хромата, в присутствии которых вместо электроосаждения кадмия преимущественной катодной реакцией будет восстановление этих ионов. Поэтому ионы кадмия надо сначала отделить от таких "соседей", переведя их через мембрану в другой (вспомогательный) раствор, где этих ионов нет и куда они не смогут перейти вместе с ионами кадмия (рис. 1б). В этом вспомогательном растворе находится катод, на котором идет процесс электроосаждения кадмия. В ванне с раствором, содержащим ионы хромата, между кадмиевым покрытием и компонентами раствора (ионами хромата и водорода) идет следующая реакция:



В ходе этой реакции расходуются ионы хромата и водорода (т.е. кислота) и накапливаются ионы кадмия и трехвалентного хрома.

Схема (Б) позволяет проводить полную регенерацию таких растворов, а именно:

1) осуществить миграционный перенос ионов кадмия из хроматного раствора (анолита) через мембрану во вспомогательный раствор (католит), из которого они будут осаждаться на катоде и извлекаться в виде металла;

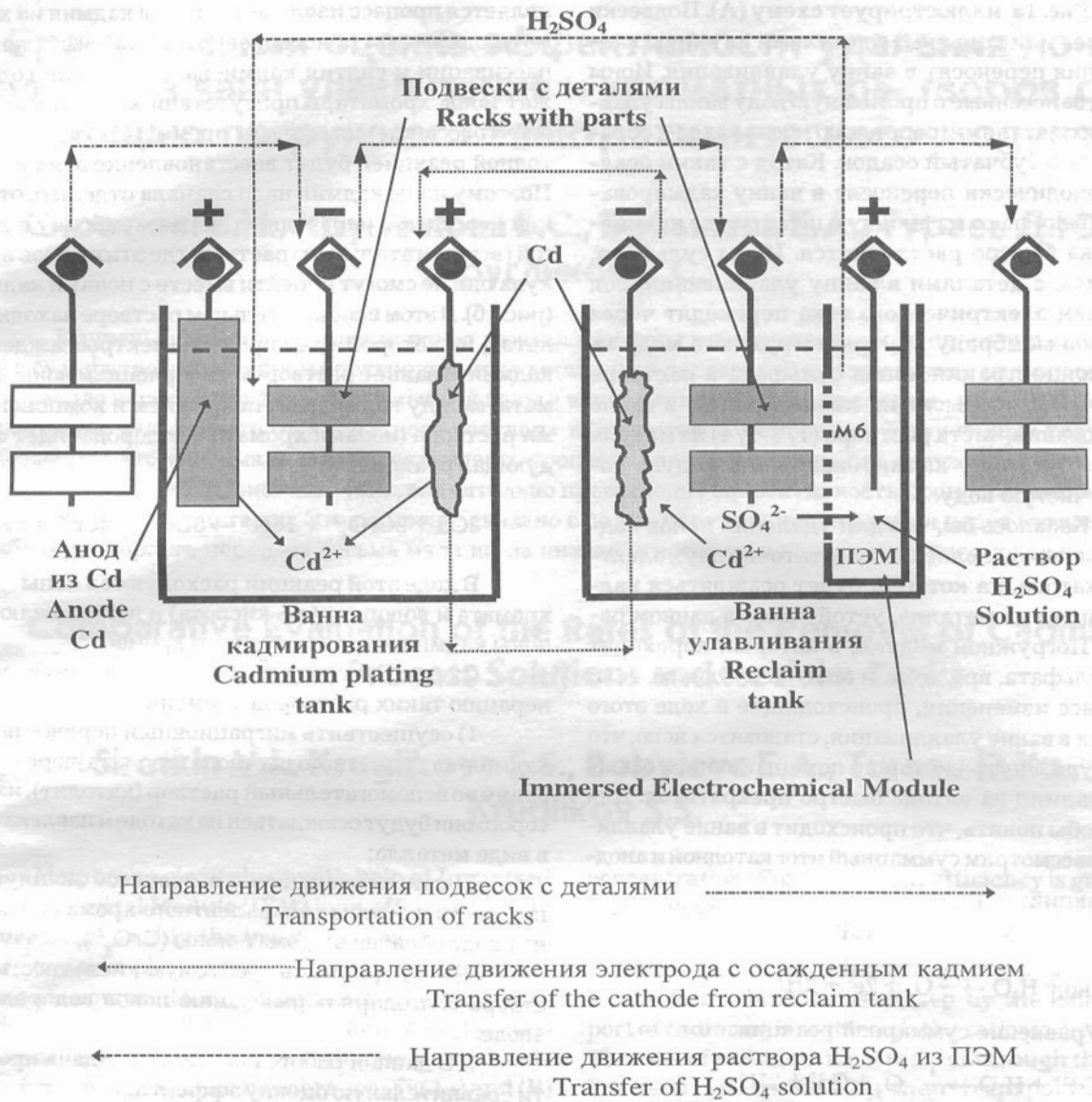
2) накапливающиеся в процессе эксплуатации раствора ионы трехвалентного хрома окислить на аноде обратно в хромат-ионы (CrO_4^{2-});

3) поддерживать требуемую кислотность раствора благодаря образованию ионов водорода на аноде.

В данной работе поставлена задача провести сравнительную оценку эффективности извлечения ионов кадмия для обоих типов процесса (А и Б) в сопоставимых условиях. В качестве объектов исследования выбраны раствор в ванне улавливания после операции кадмирования и хроматно-сульфатный раствор, применяемый для пассивирования кадмированных деталей.

Методика экспериментов

Для удаления ионов кадмия из ванны улавливания использовали двухкамерную ячейку с анионитовой мембраной (процесс А). Катодная камера содержала 300 мл разбавленного в 10 раз электролита кадмирования. Анодная камера моделировала ПЭМ и содержала 300 мл разбавленного раствора серной кислоты, концентрация которой постепенно росла из-за переноса ионов сульфата из католита. Количественные данные, характеризующие процесс удаления ионов кадмия из раствора при электролизе, получали расчетным путем



Направление движения подвесок с деталями
Transportation of racks

← Направление движения электрода с осажденным кадмием
Transfer of the cathode from reclaim tank

← Направление движения раствора H_2SO_4 из ПЭМ
Transfer of H_2SO_4 solution

Рис. 1а. Схема (А). Извлечение ионов кадмия из промывной воды из ванны улавливания после операции кадмирования в электролите на основе сульфата кадмия. М6 — мембрана

Fig. 1a. Removal of cadmium ions from reclaim tank (Flow-sheet A). М6— membrane

на основе результатов периодического взвешивания катода с осажденным на нем кадмием.

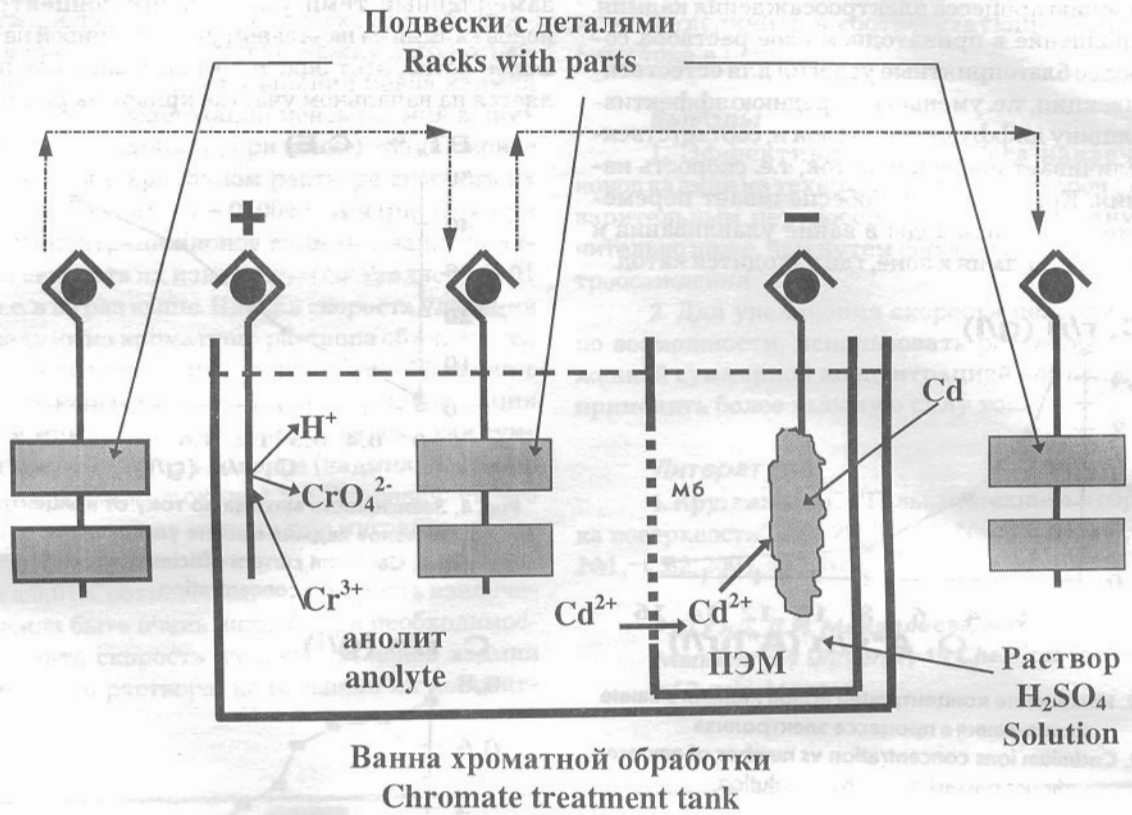
Удаление ионов кадмия из хроматного раствора проводили в такой же ячейке, однако в данном случае исследуемый раствор представлял собой не катодит, а анолит и был отделен от вспомогательного раствора — католита (разбавленной серной кислоты) катионитовой мембраной (процесс Б).

Катодом и анодом во всех опытах были соответственно, никелевые и свинцовые пластины. Электролиз проводили при комнатной температуре. Начальный состав растворов приведен в таблице. Для контроля хода процесса удаления ионов кадмия сопоставляли величину их концентрации

в исходном растворе с результатами периодического взвешивания катода.

Таблица. Начальный состав исследуемых растворов (г/л)

Компонент Component	ванна улавливания Reclaim Tank	хроматный раствор Chromate Solution
Cd^{2+}	2,6	0,74
$(NH_4)_2SO_4$	24-26	
Диспергатор НФ NF Additive	0,005-0,01	
Уротропин Hexamethylene tetramine	1,5-2	
OC-20	0,07-0,12	
$Na_2Cr_2O_7$		175
H_2SO_4		10



Направление движения подвесок с деталями
Transportation of racks

Рис. 16. Схема (Б). Регенерация раствора хроматной обработки кадмированных деталей - извлечение ионов кадмия из ванны хроматирования с одновременным окислением трехвалентного хрома в шестивалентный. МБ — мембрана

Fig. 16. Chromate solution regeneration - removal of cadmium ions and simultaneous reoxidation of Cr^{3+} into Cr^{6+} . МБ — membrane

Экспериментальные результаты и их об- суждение

А. Ванна улавливания

В предварительных опытах были установ- лены минимальные значения катодной плотности тока, при которых электроосаждение кадмия происходило с максимально возможной скоростью, т.е. в режиме предельной плотности тока. Поэтому во всех последующих опытах скорость удаления ионов кадмия соответствовала предельной скорости диффузии их к катоду из объема раствора. Изменение концентрации ионов кадмия в ванне улавливания в ходе электролиза показано на рис. 2. Приведенные данные позволяют установить количественное соотношение между скоростью уда- ления ионов кадмия и их концентрацией (рис. 3). На основе этого соотношения можно проводить расчеты производительности погружных электр-охимических модулей для операции удаления

ионов кадмия, если задана производственная про- граммма участка кадмирования и экологические требования — предельный допустимый вынос ионов кадмия в сточные воды.

Как уже указывалось, процесс электроосаж- дения кадмия целесообразно вести в условиях, ког- да катодная плотность тока превышает предель- ную диффузионную для разряда ионов кадмия при данной их концентрации в растворе. Поэтому для минимизации энергетических затрат катодную плотность тока можно регулировать в зависимо- сти от фактической концентрации ионов кадмия. В противном случае (в режиме постоянной плотно- сти тока) удельный расход энергии будет расти по мере уменьшения концентрации ионов кадмия в результате снижения выхода по току (рис. 4). Сле- дует отметить, что побочный процесс — выделение водорода, хотя и увеличивает удельный расход электроэнергии, но, с другой стороны, способству-

ет ускорению процесса электроосаждения кадмия. Газонаполнение в прикатодном слое раствора создает более благоприятные условия для естественной конвекции, т.е. уменьшает среднюю эффективную толщину диффузионного слоя и, соответственно, увеличивает предельный ток, т.е. скорость извлечения. Кроме того, оно обеспечивает перемешивание промывной воды в ванне улавливания и подвод ионов кадмия к зоне, где находится катод.

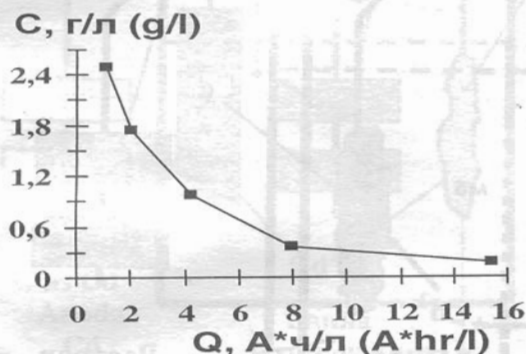


Рис. 2. Изменение концентрации ионов кадмия в ванне улавливания в процессе электролиза
Fig. 2. Cadmium ions concentration vs number of ampere-hours passed through the solution

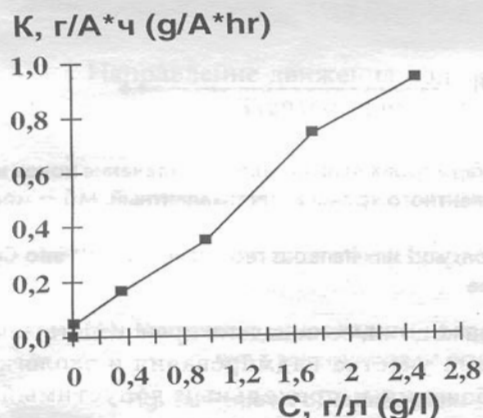


Рис. 3. Зависимость скорости извлечения ионов кадмия из ванны улавливания от их концентрации
Fig. 3. Cadmium ions removal rate vs their concentration in the reclaim solution

(Б) Ванна хроматной обработки

Данные об изменении концентрации ионов кадмия в хроматном растворе показаны на рис. 5. При их анализе необходимо иметь в виду, что они получены на основе данных о количестве кадмия, выделившегося на катоде из вспомогательного раствора – католита. Определенные таким способом значения неизбежно "отстают" от реальных изменений концентрации ионов кадмия в хроматном растворе – анолите. Этим объясняется несколько

замедленный темп уменьшения концентрации ионов кадмия на начальном участке кривой на рис. 5. Более четко, этот эффект «запаздывания» проявляется на начальном участке кривой на рис. 6.

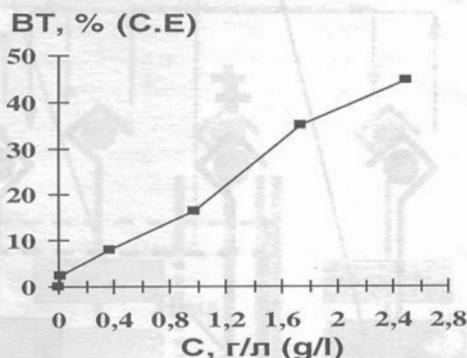


Рис. 4. Зависимость выхода по току от концентрации ионов кадмия в ванне улавливания
Fig. 4. Cadmium current efficiency vs. cadmium concentration

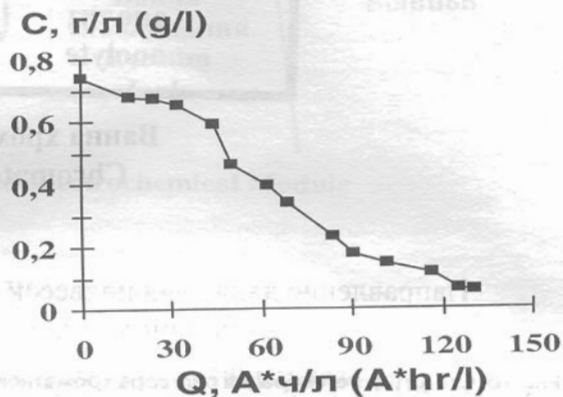


Рис. 5. Изменение концентрации кадмия в растворе хроматной пассивации в процессе электролиза
Fig. 5. Concentration of cadmium ions in the chromate solution as a function an electric charge passed

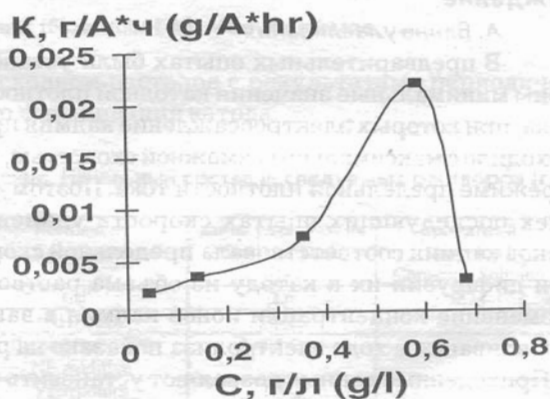


Рис. 6. Зависимость скорости извлечения ионов кадмия из хроматного раствора от их концентрации
Fig. 6. Cadmium removal rate vs. their concentration in the chromate solution

При сопоставлении данных, приведенных в данном и предыдущем разделах (схема А и Б), бросается в глаза несоответствие между абсолютными значениями скорости удаления ионов кадмия при одинаковом содержании ионов кадмия в двух растворах. Так, например, при концентрации ионов кадмия 0,3 г/л в хроматном растворе скорость их извлечения составляет ~ 0,004 г/А·ч (рис.6), а при той же концентрации ионов кадмия в ванне улавливания скорость их извлечения составляет ~ 0,01 г/А·ч, т.е. в 25 раз выше. Низкая скорость удаления ионов кадмия из хроматного раствора объясняется малыми значениями числа переноса ионов кадмия. В хроматном растворе начальная концентрация ионов кадмия близка к 0,014 н, в то время как суммарная концентрация катионов (кадмия, натрия и водорода) составляет около 1,5 н. Это означает, что число переноса ионов кадмия при миграции их через катионитовую мембрану $t_{Ca^{2+}}$ должно приближаться к 0,01. Соответственно, и скорость извлечения должна быть очень низкой. При необходимости увеличить скорость извлечения ионов кадмия из хроматного раствора, не повышая их концент-

рации (т.е. не изменяя число переноса), следует просто увеличить в соответствующее число раз силу тока в цепи.

Выводы

1. Эффективность процесса извлечения ионов кадмия из технологических растворов с предвартительным переносом их через мембрану значительно ниже, чем путем непосредственного электроосаждения.

2. Для увеличения скорости целесообразно, по возможности, использовать растворы с пониженной суммарной концентрацией компонентов и применять более высокую силу тока.

Литература

1. Кругликов С.С. "Гальванотехника и обработка поверхности" №4 2003. -11, №4. -С.54; 2004. -12, №1, -С.62; 2004. -12, №2, -С.47.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
Mendeleev University of Chemical Technology
of Russia, Moscow.



ООО "ГРАНИТ - М"

СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ИЗ ПОЛИПРОПИЛЕНА — ГАРАНТИЯ НАДЕЖНОСТИ, ДОЛГОВЕЧНОСТИ, ВЫСОКОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ

ООО «Гранит-М», г. Уварово, Тамбовской обл., является производителем оборудования с применением полипропиленовых, фторопластовых и полиэтиленовых листов собственного изготовления, толщиной от 6 до 80 мм.

ООО «Гранит-М» уже двенадцать лет работает на рынке гальванического оборудования и за это время разработало и изготовило для своих клиентов:

- комплектные автоматические и механизированные барабанно-подвесочные линии гальванопокрытий;
- установки покрытия деталей насыпью барабанного и колокольного типов;
- ванны гальванические ручного обслуживания, емкости прямоугольные и цилиндрические до 30 м³;
- системы вытяжной и приточной вентиляции; системы очистки стоков;
- химстойкую запорную арматуру и насосные агрегаты с применением полипропилена и фторопласта.

По технологическим процессам нанесения покрытий ООО «Гранит-М» сотрудничает с фирмой «ХЕМЕТА» – ведущим предприятием в данной отрасли.

ООО «Гранит-М» предлагает всем заинтересованным предприятиям деловое сотрудничество и приглашает посетить наше предприятие или его Тамбовское представительство для более детального ознакомления и переговоров.

ООО «Гранит-М»: 393462 г. Уварово, Тамбовской обл., ул. Б. Садовая, 29;
тел/факс (07558) 2-29-50; 2-28-03

Тамбовское представительство ООО «Гранит-М»:

392000 г. Тамбов, ул. Московская, 23"А», офис 87; тел/факс (0752) 72-97-52

[http:// www.granit-m.ru](http://www.granit-m.ru); E-mail: granit-m@mail.ru, info@granit-m.ru

Ответы на вопросы читателей Answers to Readers Questions

Вопрос: Правда ли, что в Европе запрещено использовать никелевые покрытия?

Ответ:

Хорошо известно, что никель и его соединения могут вызывать у людей сильную аллергию. Так, по мнению европейских специалистов 15% женщин и 5% мужчин подвержены «никелевой» аллергии. В связи с этим с января 2000 года в Европе запрещено продавать ювелирные изделия и бижутерию, содержащие более 0,05% никеля, или изделия, контакт с которыми приведет к тому, что 1 см² кожи человека будет соприкасаться с 0,05 мг никеля в течение недели. Это правило распространяется на все страны, входящие в Европейское Сообщество (ЕС) и на новых членов ЕС и касается не только бижутерии и ювелирных изделий, но и любых других вещей и изделий, содержащих вышеуказанное количество никеля.

Соответствующий закон как Директива Европейского Сообщества 76/769/ЕЕС, был подготовлен давно, но его применение задерживалось в течение многих лет из-за отсутствия соответствующих методов контроля таких малых количеств никеля.

В 1999 году были окончательно приняты три Постановления. Первое - EN 810 касалось запрета на использование никеля в изделиях «пирсинга», особенно популярного у молодежи. Второе - EN

1811 предназначено для ограничения применения изделий с вышеуказанным содержанием никеля, находящихся в «прямом и длительном контакте». Постановление EN 12472 относилось к изделиям, предназначенным к использованию в течение более двух лет. Был также разработан и утвержден метод анализа, который должен использоваться для определения содержания никеля.

В России никаких запретов на применение никелевых покрытий не существует. Мало того, никелевые покрытия используются даже для медицинских инструментов. Вместе с тем, российским предприятиям, которые производят продукцию на экспорт, следует знать эти европейские требования, чтобы вовремя суметь перестроиться и адаптироваться к европейским стандартам.

Кудрявцев В.Н.

Question: Is it true that Ni coatings are forbidden in Europe?

Answer: There are certain and rather rigid restrictions in Europe for the use of Ni or Ni-containing alloys which may content with human skin. There are no restrictions on the use of Ni coatings in Russia.

Kudryavtsev V.N.

ОПЫТ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПОГРУЖНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ В ВАННАХ УЛАВЛИВАНИЯ ПОСЛЕ ОПЕРАЦИЙ КАДМИРОВАНИЯ и ХРОМИРОВАНИЯ

Кругликов С.С., Кочергина Л.И., Белкина Л.Н., Яшина О.Я.

Industrial-scale Operation of Immersed Electrochemical Modules in Reclaim Tanks after Cadmium and Chromium Plating Operations

Kruglikov S.S., Kochergina L.I., Belkina L.N., Yashina O.Ya.

Long-term industrial-scale operation of membrane electrolytic half-cells in reclaim tanks after cadmium and chromium plating have been compared with respect to their efficiency. The cell for cadmium operates daily only one working shift, while that for chromium – round-the-clock. The latter one have shown much better results—steady-state CrO_3 concentration established at a level of approximately 3 g/l (in the plating tank it is equal to 250 g/l). Concentration of Cd ions is equal to 1 g/l, i.e. at only 30 times lower level than in the plating tank. Additional advantage of round-the-clock operation is considerable reduction in service operations (daily starting and stopping).

С целью снижения выноса ионов кадмия и хрома (VI) в сточные воды в ваннах улавливания после операций кадмирования в сульфатном электролите и хромирования в стандартном электролите были установлены погружные электрохимические модули (ПЭМ). Каждый из модулей имеет индивидуальный источник питания. Работа ПЭМ в ванне улавливания на участке хромирования идет в круглосуточном режиме, а на участке кадмирования – только в 1 смену. В процессе эксплуатации производится периодический (1-2 раза в неделю) съем кадмиевого порошка с катода. На участке хромирования часть раствора из модуля, где накапливается хромовая кислота (~1/4 от его объема) периодически добавляют в ванну хромирования, доливая модуль водой. Результаты регулярного анализа воды в обеих ваннах улавливания убедительно свидетельствуют в пользу круглосуточного режима электролиза. За несколько месяцев эксплуатации (с октября 2004 г по январь 2005 г) концент-

рация ионов кадмия в ванне улавливания постепенно снизилась с 7 г/л до 1 г/л, тогда как во второй ванне улавливания концентрация хромового ангидрида за период с августа 2004 г по январь 2005 снизилась с 50 г/л до 3 г/л. Это означает, что в настоящее время эти ванны улавливания с модулями обеспечивает снижение выноса кадмия и хрома, соответственно, в 30-40 и 95 раз. Помимо более высокой эффективности очистки промывной воды в ванне улавливания и более высокой степени уменьшения выноса токсичных ионов в стоки важным дополнительным преимуществом круглосуточного режима работы ПЭМ является сокращение трудозатрат по обслуживанию установок.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, ОАО «Фазотрон НИИР», Москва, Россия

Moscow University of Chemical Technology of Russia, "FAZOTRON Ltd.", Moscow, Russia

О курсах повышения квалификации в области гальванотехники и гальвано-химической обработки поверхности металлов

Кудрявцев В.Н.

Начиная с осени 2001 года Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева совместно с Московским отделением Российского химического общества им. Д.И. Менделеева и журналом «Гальванотехника и обработка поверхности» проводят курсы повышения квалификации специалистов, работающих в области гальванотехники и гальванохимической обработки металлов.

Целесообразность проведения курсов повышения квалификации обусловлена тем, что за последние 15-20 лет на гальванических производствах произошло изменение кадрового состава за счет прихода нового персонала, не имеющего не только специального образования в области электрохимических технологий, но и зачастую базового химического. С другой стороны необходимость повышения качества продукции, модернизации производства и внедрения новых технологий требует, чтобы квалифицированные кадры постоянно совершенствовали свои знания.

Занятия на курсах проводят высококвалифицированные специалисты в области гальванотехники, экологии и технологии обработки поверхности - профессора, доктора наук Колесников В.А., Харламов В.И., Кругликов С.С., Кудрявцев В.Н. (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Попов А.Н. (компания Серфилко), кандидаты наук Ток Л.Д. (фирма «Экомет»), Гаврилин О.Н., Григорян Н.С., Космодамианская Л.В., Цупак Т.Е. (РХТУ им. Д.И. Менделеева), Виноградов С.С. («Импульс»), Солодкова Л.Н. (ИФХРАН), инженер Смирнов К.Н. (фирма «СЭМ.М»). Все преподаватели прекрасно знают не только научные основы гальванотехники и обработки поверхности, но и само производство, имеют десятки, а некоторые сотни внедрений в промышленность.

Программа курсов построена следующим образом. Слушатели знакомятся с основными понятиями гальванотехники (электроосаждения металлов): с законом Фарадея, выходом по току, плотностью тока, стационарным потенциалом, потенциала электроосаждения, основными и побочными катодными и анодными реакциями. В популярной и по возможности доступной форме излагаются основы и общие закономерности электроосаждения металлов, особенности применения растворимых и нерастворимых анодов; особенности протекания процессов электроосаждения металлов в простых и комплексных электролитах; влияние изменения основных параметров процесса электролиза: состава электролита, концентрации в нем основного компонента, pH раствора, плотности тока, температуры, перемешивания - на структуру, качество и свойства покрытий.

Особое внимание уделяется вопросам равномерности распределения тока и металла (толщины) по поверхности покрываемых изделий. Подчеркивается, что равномерность толщины металла зависит как от геометрических, так и от электрохимических параметров, разъясняются понятия рассеивающей способности электролита по току и по металлу, кроющей способности электролита, приводятся примеры применения различных видов оснастки для улучшения распределения металла в электролитах с плохой рассеивающей способностью.

После ознакомления слушателей с научными основами и основными закономерностями осаждения металлов и сплавов, рассматриваются физико-химические основы и особенности следующих процессов осаждения металлов: цинкование, кадмирование, никелирование, хромирование, меднение, оловянирование, серебрение, золочение, электролитические сплавы на основе олова и меди, химических (автокаталитических) процессов никелирования и меднения. Подробно рассказывается о сравнительных технологических и экологических характеристиках и особенностях кислых, щелочных, цианистых и др. электролитов, применяемых для электроосаждения каждого конкретного металла или сплава, об условиях электролиза, о зависимости качества и свойств покрытий от составов электролитов и условий электролиза. Сравняются рассеивающие и кроющие способности электролитов, применяемые аноды, особенности катодных и анодных процессов в каждом электролите. Анализируются физико-химические и физико-механические свойства

покрытий, их коррозионная стойкость и защитная способность.

В программу курса входит изучение особенностей процессов нанесения оксидных, фосфатных и хроматных покрытий на металлы и сплавы.

При рассмотрении технологий осаждения металлов проводятся специальные занятия, посвященные возможным неполадкам в работе электролитов и дефектам покрытий, их возможным причинам, методам их предотвращения и устранения.

Перед началом занятий слушателям предлагается подготовить вопросы, на которые они хотели бы получить ответы, и которые не вошли в программу курсов, или вопросы, связанные с проблемами конкретного гальванического производства.

В прошедшее время на курсах прошли переподготовку специалисты 252 предприятий.

On the educational courses for platers and surface finishers

Kudryavtsev V.N.

Electroplating courses were organized for plating engineers. Over 270 engineers from 252 shops have attended these courses for last 3 years.

НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ
ПРЕДПРИЯТИЕ
Технобиор®

Технические моющие средства от разработчика и производителя для технологических процессов подготовки поверхности

- * Подготовка любой металлической поверхности под пайку, сварку, нанесение покрытий, и т.п.
- * Одностадийная подготовка алюминия под пайку, сварку
- * Обезжиривание
- * Подготовка поверхности под гальванику
- * Удаление различных отложений, загрязнений и т.д.
- * Технологические консультации, подбор оборудования
- * Высокое качество очистки
- * полный пакет нормативной и технологической документации - гигиенические сертификаты, паспорта безопасности, заключения отраслевых институтов и головных предприятий различных отраслей промышленности.

Преимуществами препаратов являются высокая эффективность, простота применения, низкие рабочие температуры, взрыво- и пожаробезопасность, биоразлагаемость.

Использование универсальных технических очищающих препаратов позволяет исключить в технологии очистки горючие, экологически вредные материалы, что делает перспективным и экономически выгодным их широкое применение.

105187 г. Москва, ул. Мироновская, д. 10 А, НПП "Технобиор"

т/ф: (095) 723-13-79, 796-20-54, 742-87-75, 369-51-09,

369-19-14, 742-93-56

internet: www.technobior.ru/surface.shtml

e-mail: surface@technobior.ru

Рефераты

Abstracts

Referate

Электроосаждение металлов и сплавов

Защита серебра и серебряных покрытий от потускнения в атмосферных условиях. Gay P.-A., Bercot P., Pagetti I., *Plating & Surface Finishing (USA)* 91 (2004) 5, S. 71-73, 22 Lit.-Hinw., English. // *Galvanotechnik*. - 2004. - 95, No 11. - 170.

Отмечено, что наилучшим из всех существующих методов защиты серебра и покрытий из него от потускнения в условиях атмосферной коррозии является хромирование. Однако, поскольку хроматы признаны токсичными и запрещены, описаны менее эффективные существующие методы защиты. Наиболее интересным из этих методов является осаждение Ag-покрытий со встроенными в него наноразмерными неорганическими частицами.

Влияние сульфатов на осаждение олова из кислых метансульфоновых электролитов. *Einfluss von Sulfat bei der Zinnabscheidung aus sauren Metansulfonatelektrolyten*. // *Galvanotechnik*. - 2004. - 95, No 10. - 2372.

Изучалось влияние сульфатов вплоть до концентрации в 2,5 г/л (без добавки SO_4^{2-} в виде H_2SO_4 в электролите фирмы "Shipley-Solderon BH" содержится 1,5-2,0 мг/л SO_4^{2-}) в электролите оловянирования на выход по току, морфологию и шероховатость Sn-покрытий в диапазоне плотностей тока 0,5-4 А/дм² (35°C, состав не указан). Показано, что присутствие сульфатов не оказывает какого-либо значительного влияния на скорость осаждения Sn-покрытия и морфологию покрытий. При концентрациях SO_4^{2-} выше 2,5 г/л наблюдается ингибирование процесса осаждения Sn при низких плотностях тока. Присутствие сульфатов изменяет процесс образования зародышей и их рост, что незначительно увеличивает шероховатость покрытий.

«Авиационная гальваника» Дрездена – усиление за счет «присоединения к Швейцарии». *Flugzeug-Galvanik Dresden – jetzt eidgenoessischer Verstaerkung*. // *Galvanotechnik*. - 2004. - 95, No 10. - 2484.

В начале 2004 года зафиксировано слияние BWB-группы (Швейцария), специализирующейся в области обработки поверхности Mg и Cr-Ni-сталей, а также оксидирования Al, и фирмы Nehlsen Flugzeug-Galvanik Dresden GmbH, спе-

циализирующейся на обработке поверхности ремонтируемых самолетов (в частности, нанесения функциональных покрытий на Al, Ti, Mg, Cr-Ni-сталей и высокопрочных сталей), в новую фирму "Nehlsen-BWB Flugzeug-Galvanik Dresden GmbH Co. KG". Впервые новая фирма со своими разработками была представлена на выставке авиационной и космической техники "IL2004" в Берлине.

Улучшение свойств твердых хромовых покрытий через легирование. *Verbesserung der Schichteigenschaften von Hartchrom durch Legierungsabscheidung*. // *Galvanotechnik*. - 2004. - 95, No 10. - 2412.

Измерены свойства (твердость, коррозионная стойкость, износостойкость) Cr-1%Mo-покрытий, осаждаемых из электролита "Ankor 1199" (фирма "Enthone GmbH"), содержащего около 200 г/л CrO_3 и Mo в виде изополианиона (температура 55°C, плотность тока 15-40 А/дм², выход по току 22%). Показано, что у Cr-Mo-покрытия выше стойкость к щелевой коррозии в растворах хлоридов. Твердость этих покрытий составляет 1050 HV0,1 (такая же, как и у чистых твердых Cr-покрытий). Однако, наблюдается значительно меньшее падение твердости при прогреве до температуры 1000°C. Повышения износостойкости при абразивном износе не наблюдается. Отмечено, что физические свойства Cr-Mo-покрытий лучше в общем случае, чем у Cr-покрытий, и поэтому рекомендовано их использовать при изготовлении деталей моторов, в текстильной промышленности, в инструментах и при изготовлении бумаги.

Практический опыт в области нанесения гальванических покрытий, не содержащих свинца. *Praxiserfahrungen zu bleifreien galvanischen Beschichtungen*. // *Galvanotechnik*. - 2004. - 95, No 10. - 2410.

Рассмотрены преимущества и недостатки электролитов, используемых в настоящее время для осаждения паяемых Sn-содержащих покрытий и разработанных в качестве альтернативы электролитам, предназначенным для осаждения Sn-Pb-покрытий. Описаны мероприятия для снижения возможности образования вискерсов в электролитах для осаждения чистых Sn-покрытий, которые иногда малоэффективны. В наибольших объемах

(особенно, в Японии на фирмах "NEC", "ОКИ", "SONY") используется электролит для осаждения Sn-Bi-покрытий, не содержащий комплексобразователей. В малых объемах в промышленности используется электролит для осаждения Sn-Ag-покрытий (в основном, при нанесении покрытий с высокой скоростью при плотностях тока 10-15 А/дм²). Этот электролит обладает тем преимуществом перед Sn-Bi-электролитами, что он устойчив неограниченное время.

Исследование процесса осаждения сплава цинк-железо. Bielinski I., Boczkowska-Marczewska K.; Bielinska A., Inzynieria Powierzchni (2003) 4, S. 43-51, 3 Tab, 50 Lit-Hinw., Polnisch. // Galvanotechnik. - 2004. -95, No11. -162.

Изучался процесс осаждения сплава Zn-Fe из кислых электролитов на основе сульфатов или хлоридов в области pH 1-5 с использованием в качестве буферов глицерина, уксусной и лимонной кислоты. Показано, что содержание железа в сплаве и выход по току зависит от концентрации металлов и буфера, pH, температуры и интенсивности перемешивания электролита. Концентрация Fe в сплаве может достигать 15% при использовании ацетатного буфера, выше 30% - глицерина и до 55% - лимонной кислоты (в слабокислом электролите). Содержание железа в Zn-Fe-покрытии повышается с увеличением концентрации железа в электролите, pH, температуры, концентрации лимонной кислоты и интенсивности перемешивания.

Осаждение меди на поликристаллический платиновый электрод из кислых CuSO₄-растворов в присутствии H₂SeO₃. Simkuanie D., Steponavicius A., Iasulaitiene V., Matulionis E., Trans. Inst. Met. Fin (England) 81 (2003) 2, S. 199-206, 1 Efb., 31 Lit. - Hinw., English // Galvanotechnik. - 2004. -95, No11. -162.

Отмечено, что соосаждение Cu и Se является интересным, поскольку Se обладает полупроводниковыми свойствами. Цель работы - изучение возможностей повышения содержания Se в медном покрытии. С помощью электронной микроскопии, рентгенофотоэлектронной микроскопии и Оже-спектроскопии изучалось влияние Se на начальные стадии электроосаждения Cu из кислых сульфатных электролитов меднения с добавкой небольшой концентрации Se в виде H₂SeO₃. Показано, что Se оказывает значительное влияние на процесс образования трехмерных зародышей и, соответственно, на скорость дальнейшего роста кристаллитов.

Смачивающие свойства гальванических электролитов / Socha I., Weber I.A.: Inzynieria Powierzchni (2003) 4, S. 19-27, 12 Abb., 1 Tab., 42 Lit-Hinw., Polnisch. // Galvanotechnik. - 2004. -95, No11. -162.

Описаны измерительные методы для оценки смачиваемости гальванических электролитов. На примере классических электролитов хромирования рассмотрено влияние сульфат- и фторсилкат-ионов на смачиваемость этих электролитов, а также влияние смачиваемости на процесс электроосаждения. Показано, что при электроосаждении цинка на сталь важнейшую роль на смачиваемость оказывает начальная плотность тока осаждения, которая и определяет смачиваемость электролита на осажденном цинке и, соответственно, дальнейший процесс осаждения Zn-покрытия.

Осаждение бронзы на медные подложки. // Galvanotechnik. - 2004. -95, No11. -2626.

С целью замены декоративных Ni-покрытий в изделиях ювелирной и часовой промышленности в связи с опасностью аллергических заболеваний (экземы, дерматит) исследовалась коррозионная стойкость (электрохимический метод в борат/H₃BO₃-буфере с pH 12,4 на фоне 10%-ного раствора NaOH) покрытий из белой бронзы (66 вес.%Cu, 23 вес.%Sn, 10%Zn и 1% Pb) толщиной 0,04 и 0,3 мкм, осаждаемых на Cu-покрытие из электролита состава (в г/л): Cu 8, Sn 16, Zn 1,5, Pb 0,045, KOH 10, KCN 25, pH 9 доводился аммиаком) 7,5-8,5, 40°C, 0,2 А/дм², движение катода 2-5 м/сек, скорость осаждения - 1 мкм за 5,5 мин и покрытий из той же белой бронзы толщиной 0,04 мкм, в которую имплантировался Ag⁺ с энергией 110 кэВ и дозировкой 6*10¹⁵ ат/см² поверхности. Показано, что коррозионная стойкость покрытий из белой бронзы, которые имеют очень хороший декор, гораздо выше коррозионной стойкости Cu-покрытий (в 5-10 раз по сравнению с чистым Cu-покрытием), а покрытия из белой бронзы с имплантированным Ag⁺ толщиной 0,04 мкм обладают такой же коррозионной стойкостью, как такие же покрытия из белой бронзы толщиной 0,3 мкм, но без имплантации.

Свойства нецианистых кислых электролитов цинкования и покрытий, осаждаемых из них. Chandran M., Lekbhmana Sarma R., Krishnan R.M.: Trans. Inst. Met. Fin (England) 81 (2003) 6, S. 207-209, 27 Tab., 17 Lit-Hinw., Englisch. // Galvanotechnik. - 2004. -95, No11. -163.

Проведено сравнение кислых электролитов цинкования на базе бромидов и кислых бесцианистых электролитов на основе сульфатов по параметрам электроосаждения и свойствам Zn-покрытий. Показано, что свойства вышеуказанных электролитов (в частности, по рассеивающей способности, которая очень плоха для сульфатного электролита) и покрытий, осаждаемых из них, очень мало отличаются друг от друга. Приведен оптимальный состав бромидных электролитов.

Методы контроля

Определение цинка и трехвалентного хрома в электролитах для осаждения сплава цинк-хром. // *Galvanotechnik*. – 2004. – 95, No 8. – 1848.

Разработаны аналитические методы одновременного определения Zn^{2+} и Cr^{3+} в электролитах для осаждения Zn-Cr-покрытий (содержание Cr в покрытии до 20 вес.%) состава (в г/л): $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 172, $Cr_2(SO_4)_3$ 143, Na_2SO_4 71, добавка PEG 6000 1. Определение Zn^{2+} осуществляется с помощью комплексометрического титрования с индикатором ксиленовым оранжевым в слабокислой среде (метод титрования с эриохромом черным в этом случае не подходит из-за наличия в анализируемом растворе Cr^{3+}) в присутствии буфера уротропина. При титровании окраска раствора резко изменяется от красно-фиолетового до лимоннокислого. Чувствительность метода 1 мкг/см³. Концентрация Cr^{3+} -ионов определяется путем потенциометрического титрования в щелочной среде путем введения в анализируемый раствор 0,02N раствора $K_3[Fe(CN)_6]$. Индикация производится с помощью Pt-электрода и Ag/AgCl-электрода сравнения. Последовательность проведения анализов подробно описана.

Методы идентификации гальванических покрытий. *Trennungsgang zum identifizieren von galvanischen Schichten*. // *Galvanotechnik*. – 2004. – 95, No 10. – 2461.

Обычно при проведении различного типа ретаврационных работ возникает необходимость идентификации гальванических покрытий. Однако в этих случаях невозможно использовать современные методы спектрального анализа. Описаны старые методы идентификации с помощью капельного анализа или пропитанной бумаги. Ni-, Cd-, Zn-, Cr-, Au-, Pt-покрытий и Al. Например, бумага, пропитанная реагентом из группы дитизона и «увлажненная» органическим растворителем, окрашивается в оранжевый цвет при соприкосновении с Cd, в малиновый – с Zn, в красный – с Cu или Pb (но они и так различимы). Красный цвет дает также бумажка с диметилксидом при соприкосновении с Ni. Если капля раствора HNO_3 (1:1) в течение 2 минут не «атакует» поверхность, то это либо Al, либо Cr, либо Au, либо Pd, Pt или Rh, если за это же время раствор окрашивается в голубой или зеленый цвет, то это либо Cu, либо Ni, либо Cr (если HNO_3 – концентрированная). Описаны также методы идентификации Sn- и Ag-покрытий.

Использование изотахофореза для анализа гальванических электролитов и растворов. *Anwendungen der Isotachophorese in der Analytik galvanischer Elektrolyte und Loesungen*. // *Galvanotechnik*. – 2004. – 95, No 10. – 2398.

Описан принцип изотахофореза (греч. Isos –

равно, tachos – скорость), который основан на разделении в специальных колоннах в электрическом поле анионов и катионов по их скоростям и направлениям с последующим детектированием с помощью измерения электропроводности или УФ-абсорбции. Приведена схема прибора для аналитических измерений. В качестве примеров описан ход анализа концентрации цианидных комплексов $[Au^{I+}(CN)_2]^-$, $[Au^{3+}(CN)_4]^-$ и $[Fe^{3+}(CN)_6]^{3-}$ в цианистых электролитах золочения, компонентов сульфатных электролитов никелирования (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая, капроновая кислоты) и концентрации SO_4^{2-} и F^- ионов в электролитах хромирования. Преимущества: малые пробы (1–2 мл электролита на измерение), не используются органические растворители и токсические субстанции, нет необходимости разбавления проб перед внесением в прибор, очень простой процесс измерения.

Металлизация пластмасс

Металлизация полимеров с помощью PVD-технологии. *Metallisierung von Polymeren durch PVD-Technologie*. // *Galvanotechnik*. – 2004. – 95, No 10. – 2519.

Появление на рынке большого числа полимеров с разными свойствами требует создания новых методов или усовершенствования старых методов нанесения металлических покрытий с целью создания прочного сцепления металла с полимером. Фирма «Neue Materialien Fuerth GmbH» создала две исследовательские пилотные полупроизводственные установки для вакуумной металлизации, на которых в кооперации с другими партнерами будут проводиться следующие работы: исследование процесса нанесения металлических покрытий, испытание на прочность сцепления и анализ поверхности, разработка новых процессов и технологий, изготовление изделий малыми сериями.

Terluran GP-35 концерна BASF пригоден для металлизации. *Terluran GP-35 der BASF eignet sich zum Galvanisieren*. // *Galvanotechnik*. – 2004. – 95, No 10. – 2467.

Описаны свойства новой пластмассы «Terluran GP-35» из руппы ABS (ацетонитрил-бутадиен-стирол сополимер), на различные детали, из которой относительно легко можно наносить гальванические покрытия толщиной до 40 мкм и использовать эти детали в автомобилях, санитарной арматуре, украшениях и домашних приборах. Terluran GP-35 низковязкий и поэтому изделия можно получать при низких давлениях (значит, и с низкими внутренними напряжениями), и к тому же он хорошо подвергается травлению в хромовой кислоте.

Гальванопластика из золота для медицинс-

ких целей. *Gold-Galvanoforming fuer medizinische Anwendung. // Galvanotechnik. – 2004. – 95, No 8. – 1859.*

Описан процесс изготовления из Au гальванопластическим методом ушных барабанных полостей. Процесс изготовления состоит из следующих ступеней: изготовление негативной матрицы из сплава алюминия (AlMg 1, AlMgSi 0,5, AlCuMg 1), покрытие изолирующим лаком той части поверхности, которая не должна покрываться, нанесение Au-покрытия толщиной 200 мкм либо из сульфитного электролита (pH 10, температура 58°C, плотность тока 0,5 А/дм², скорость осаждения 0,31 мкм/мин), либо из цианистого электролита (pH 5,9, 45°C, 0,5А/дм², 0,23 мкм/мин), снятие лака ацетоном, растворение Al-матрицы в щелочи. Получаемое изделие имеет твердость 55–82 HV_{0,05} (по Виккерсу). Получаемое изделие обладает очень высокой биологической совместимостью и сам процесс изготовления является хорошей альтернативой механическим методам изготовления.

Обработка поверхности

Водорастворимые очистительные концентраты. Wasserloesliche Reinigungskonzentrate. // Galvanotechnik. – 2004. – 95, No 10. – 2468.

Для ограничения эмиссии в атмосферу вредных веществ при очистке поверхности деталей (например, эксплуатирующихся автомобилей) фирма «Haug-Chemie GmbH» разработала очистительное средство на водной основе (обычно, для удаления жира, масел и грязи использовались органические растворители) «Eskarop E 5287», работающие в области pH 8–9. Этот очиститель не содержит фосфатов и может сливаться прямо в канализацию после очистки от масла и поступать в установку по обработке сточных вод.

День обработки поверхности 2004. Oberflaechentage 2004. // Galvanotechnik. – 2004. – 95, No 10. – 2418.

Приведены краткие рефераты докладов, сделанных на 42 ежегодном семинаре немецкого общества гальванотехники и обработки поверхности (22–24 сентября 2004 года, Дрезден), и посвященных технологии осаждения печатных плат с размером элементов менее 50 мкм; значению пульсирующего тока при изготовлении печатных плат (в настоящее время такая форма тока используется при изготовлении 40% печатных плат); влиянию магнитных полей на электрохимическое осаждение и растворение металлов, особенно, на травление меди, особенностям осаждения композиционных покрытий Cr–Al₂O₃ (размер зерен 15 нм) из серноокислых электролитов в диапазоне плотностей тока 10–70 А/дм², методом измерения твердости гальванических Cu-покрытий и др.

Целенаправленная обработка материалов

на атомарном уровне. Gezielte Bearbeitung von Materialien auf atomarer Ebene. // Galvanotechnik. – 2004. – 95, No 10. – 2474.

С целью уменьшения диаметра «пятна» обработки поверхности до 5 нм ученые института Касселя предложили иглы для растрового силового микроскопа (с его помощью создается нанорисунок на поверхности матрицы при движении иглы), представляющие собой полу пирамиду из нитрида Si, покрывать с помощью ионной бомбардировки тонким слоем платины таким образом, чтобы снизить внутренний диаметр иглы до 5 нм и создать более сфокусированный поток ионов на поверхность обрабатываемого материала. Такой «инструмент» позволяет создавать на поверхности наноэлектронные структуры (транзисторы, нанонакопители, квантовые компьютеры).

Техника обработки поверхности и музыка. Galvanotechnik und die Musik. // Galvanotechnik. – 2004. – 95, No 10. – 2548.

Описаны экспонаты выставки, организованной Немецким техническим музеем в Берлине, и посвященной роли гальванотехники (например, никелирования и хромирования) в оформлении электрических музыкальных инструментов, особенно электрогитар (первая электрическая гавайская гитара была изготовлена в 1932 году). В настоящее время роль гальванотехники в музее значительно возросла, поскольку в современной музыке используется много электронных компонентов (штекеры, кабели, усилители, воспроизводители, регулировочная электронная аппаратура и др.), где применяется много функциональных гальванических покрытий.

Экология

Регенерация – шансы на будущее. Recycling – eine Chance fuer die Zukunft. // Galvanotechnik. – 2004. – 95, No 10. – 2539.

Отмечено, что в настоящее время в целом человечество расходует природных ресурсов на 30% больше, чем природа успевает их восстановить. В частности, 1 год жизни каждого жителя США оставляет «отпечаток» в природе в 30,2 года (то есть природа может восстановиться только за это время), Германии – 6,3, Бразилии – 2,6, Индонезии – 1,5, Нигерия – 1,3, Индия – 1,1. Однако, учитывая, что такие многонаселенные страны как Индия, Китай, Африка и Южная Америка ориентированы на Запад и хотят больше потреблять, согласно западным стандартам, то «отпечаток» будет все больше увеличиваться. В то же время по прогнозам от 2002 года на Земле осталось нефти на 40 лет, бензина на 40 лет, урана на 60 лет, газа на 70 лет, угля на 230 лет. Считается, что выход в создавшейся ситуации

заключается в регенерации энергии и материалов. Приведены схемы различных энергосберегающих установок, например, для фосфатирования и лакирования, а также установки для получения энергии из мусора, биомассе, солнца, ветра, приливов.

Общие вопросы

Suess Oberflächentechnik получает «оскара для среднего класса». *Suess Oberflächentechnik erhaelt "Oskar fuer den Mittelstand"*. // *Galvanotechnik*. – 2004. – 95, No10. – 2487.

В Кельне 11 сентября 2004 года была вручена премия «Оскар» для предприятий средней величины (номинировалось 2288 предприятий) предприятию «Suess Oberflächentechnik GmbH». На предприятии работают 56 сотрудников, которые занимаются нанесением различных гальванических покрытий на детали автомобилей и санитарной арматуры, а также на изделия медицинской, электронной и оптической промышленности.

Доклады из Тюрингии и Саксонии для гальванотехников и электрохимиков. Часть 2. Жизнь и деятельность профессора Хампеля. Thuringens und Sachsens Beitrag zur Galvanotechnik und Elektrochemie. Teil 2. Leben und Wirken von Prof. Dr.-Ing.habil. Josef Hampel. // *Galvanotechnik*. – 2004. – 95, No10. – 2392.

В качестве «исторического признания» описана жизнь и деятельность профессора технической школы Ильменау Иозефа Хампеля (13 декабря 1897 года – 2 февраля 1979 года). В 1936 году Хампель провел фундаментальные исследования в области твердофазной реакции между оксидами железа и цинка и написал книгу «Каталитические промежуточные состояния при реакциях между твердыми веществами». В дальнейшем он проводил, в основном, технологически ориентированные исследования, например, направленные на разработку электролитов на основе сульфаматов. Отмечается большая общественная и гуманитарная деятельность проф. Хампеля. На организованными им Международными коллоквиумами в Ильменау (тогда ГДР) всегда общались ученые как с Запада, так и с Востока. Он очень уважительно относился к советским ученым, особенно к Н.Т.Кудрявцеву и А.Т.Ваграмяну.

Технический университет Ильменау – успешное учебное заведение с многолетними традициями. Technische Universitaet Ilmenau – erfolgreiche Ausbildungssraette mit langjaehriger Trasion. // *Galvanotechnik*. – 2004. – 95, No10. – 2446.

Прослежен путь развития технического университета в Ильменау, начиная с 1341 года (1-ое упоминание). В настоящее время в университете обучаются 7300 студентов, из которых 700 – ино-

странцы. На кафедре электрохимии и гальванотехники в настоящее время исследования проводятся по следующим направлениям: высокоскоростное осаждение Cu, Sn, Ni; регенерация травильных растворов с помощью ионообменных мембран, электродиализа и электролиза под давлением; исследование осаждения микроструктур из Fe-Ni-сплавов, измерение внутренних напряжений во время осаждения Ni, электролитическое получение фольги из Ni или Co, осаждение Co в анодированные Al_2O_3 -слои для получения магнитных накопителей, источники тока (батареи, аккумуляторы, топливные элементы), осаждение композиционных покрытий с включениями наноразмерных керамических частиц для микроструктурной техники, исследование свойств покрытий. Перечислены фирмы-партнеры, которые участвуют в совместных исследованиях.

Новый компактный кристаллизатор для удаления карбонатов из электролитов. Neuer Kompaktkristallisator zur Carbonatentfernung. // *Galvanotechnik*. – 2004. – 95, No10. – 2516.

Описан компактный кристаллизатор «Rekrist», разработанный фирмой «Guertling Wassertechnologic GmbH» и предназначенный для поддержания на постоянном уровне концентрации карбоната Na ($Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) в цианистых электролитах, а также в щелочных электролитах для осаждения Zn-Ni-или Zn-Fe-покрытий. При концентрации $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в электролитах выше 60 г/л значительно ухудшаются параметры осаждения и качество покрытий. Кристаллизатор представляет собой емкость, в которой непрерывно поступающий рабочий электролит охлаждается до 0°C, а медленно движущийся скребок отделяет кристаллизационную массу от охлаждающихся стенок, которая затем отделяется от раствора с помощью центрифуги. Для нагрева электролита после охлаждения перед вводом его в рабочую ванну частично используется кристаллизационное тепло.

Производство чипов с помощью EUV-литографии. Herstellung von Nanostrukturen-EUV-Lithographie von Chips. // *Galvanotechnik*. – 2004. – 95, No10. – 2516.

С помощью EUV-литографии (освещение матрицы чипа в области экстремально короткого по длине волны УФ-излучения) можно получать на чипах отдельные структурные элементы (например, транзисторы) размером до 15 нм. Корпорация «Intel» намерена начать серийное производство чипов с EUV-литографией в 2009 году (в настоящее время корпорация может производить чипы с минимальным размером структурных элементов в 50 нм).

Наноструктуры, получаемые благодаря электрохимии. Nanostrukturen dank Elektrochemie. // *Galvanotechnik*. – 2004. – 95, No8. – 2002.

На ежегодном совещании специалистов по прикладной электрохимии (8-10 сентября, Graz) были сделаны доклады, посвященные новому электрохимическому методу получения порошков и наноструктур из ZnO, наносимых из ацетатного электролита (размер кристаллитов легко регулируется путем изменения температуры и плотности тока). Поскольку ZnO обладает бактерицидными свойствами, то он очень широко используется в различных медикаментах, а его способность задерживать УФ-излучения делает его незаменимым для изготовления кремов от загара и фольг, не пропускающих УФ-излучения. Часть докладов была посвящена осаждению сплавов Au и Ag с включением в них наноразмерных частиц. Новые стабильные электроды для электрокатализа получаются при нанесении наночастиц Pt на подложку, содержащую В и алмаз. Электролит на основе лимонной кислоты позволяет быстро (без использования агрессивных компонентов) удалять с поверхности металлов оксидные слои (особенно, со сварных швов), не затрагивая при этом подложку.

«Легкое расставание с тяжелыми металлами» - неорганические пигменты должны быть экологически совместимы с окружающей средой. Htcher H., Kuchenbrod P.: Farbe & Lack (Bunderrcp.Deutschland) 110 (2004) 5, S. 38-43, 8 Abb., 1 Tab., Dentsch. // Galvanotechnik. -2004. -95, No11. -167.

Такие пигменты желтого цвета для лаковых покрытий, как Cd и Pb в настоящее время запрещены. Поэтому разрабатываются такие новые пигменты, которые не только обеспечивали бы соответствующий цветовой фон, но и изменяли бы в лучшую сторону такие свойства лаковых покрытий, как прочность сцепления, термоустойчивость и др. Наилучшие результаты на данный период показывают пигменты на базе Sn-Zn-комплексов, которые сами или в соединении с другими веществами, придают лаковым покрытиям соответствующий цвет и значительно улучшают их физико-механические свойства.

Какой цвет предпочтительнее? Anon.: galvano organo (Frankreich) N 738 (2004), S. 33, Franzosisch. //Galvanotechnik. -2004. -95, No11. -165.

Анализ, проведенный фирмой DuPont, показал, что в настоящее время покупатели автомобилей предпочитают цвет серебра, как в США, так и в Европе и в ближайшие годы этот серебристый цвет с различными тонами (серый, черный, белый) сохранит свои позиции. В Японии покупатели предпочитают белый цвет. Через несколько лет ожидается ренессанс голубого, красного и других насыщенных цветов.

ЗАО «МЕМБРАНЫ» предлагает системы для очистки питьевой воды, промышленной водоподготовки и очистки промышленных сточных вод

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД

- Установки очистки промывных и сточных вод. Степень очистки не менее 99%, возврат в производство до 95%;

- Установки очистки и регенерации отработанных травильных растворов на базе серной, соляной, фтористоводородной, ортофосфорной, других кислот и их смесей. Степень очистки 90-95%. Возврат в производство 70-90% травильных растворов.

- Установки очистки и регенерации электролитов хромирования, электрополировки и др. Степень очистки 90-95%. Возврат в производство до 90% электролитов.

- Установки очистки и регенерации медьсодержащих растворов травления печатных плат. Степень очистки раствора до 90%. Возврат в производство до 90-95% растворов.

- Ультрафильтрационные установки для регенерации моющих и обезжиривающих растворов. Степень очистки от взвешенных частиц не менее 99,9%, от нефтепродуктов не менее 99%. Возврат в производство до 95% растворов.

- Ультрафильтрационные установки для утилизации отработанных смазочно-охлаждающих жидкостей. Степень очистки от взвешенных частиц не менее 99,9%, от нефтепродуктов не менее 99,5%.

ВОДОПОДГОТОВКА

- Мембранные установки подготовки воды для питания водонагревательных систем.

- Мембранные установки для получения деионизованной и глубоко обессоленной воды.

- Приборы и установки для получения высококачественной питьевой воды.

ПОЛНЫЙ КОМПЛЕКС УСЛУГ от разработки технологии, изготовления оборудования до сдачи «Под ключ», а также, сервисное и гарантийное обслуживание

600016, г. Владимир, ул. Б.Нижегородская, 77, тел.(0922)276439, 276281, Факс.:(0922) 234665, e-mail: Vladimir@memb.elcom.ru