

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Содержание №1 за 2007 год

Осаждение металлов и сплавов	<p>Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2005-2006 гг. <i>Елинек Т.В.</i></p> <p>Электроосаждение стабильного по составу сплава олово-цинк из пирофосфатного электролита в присутствии редокс-активной добавки. <i>Виноградов С.Н., Николотов А.Д.</i></p> <p>Взаимосвязь структуры и свойств гальванических никелевых покрытий, легированных бором, в изделиях электронной техники. <i>Звягинцева А.В.</i></p> <p>Электроосаждение никелевых покрытий из серноокислых электролитов с окси- и дикарбоновыми кислотами. <i>Спиридонов Б.А., Соколов Ю.В.</i></p> <p>Цвет и спектры отражения хромовых покрытий, осажденных из шести- и трехвалентных электролитов. <i>Квартальный А.В., Хафизова Р.А., Субботин К.А., Винокуров Е.Г.</i></p>
Экология	<p>Европейские «экологические» директивы.</p> <p>Комплексное решение экологических проблем участка кадмирования. <i>Сироткин В.И., Кругликов С.С.</i></p>
Ответы на вопросы читателей	<p>Загрузка деталей «под током» в ванны гальванопокрытия.</p> <p>О терминах «кроющая способность» и «рассеивающая способность».</p>
Персоналии	Тихонов Константин Иванович
Хроника	<p>О научно-практическом семинаре «Коррозия металлов и антикоррозионная защита», Москва, декабрь 2006 г.</p> <p>Пятое международное научно-практическое совещание на базе ООО «Гранит-М», г.Тамбов</p>

Успехи гальванотехники*
**Обзор мировой специальной литературы
за 2005-2006 годы**

Елинек Т.В.

**Advances in Metal Finishing - An Assessment of the International
Literature 2005-2006**

Jelinek T.V.

**Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der
internationalen Fachliteratur 2005-2006**

Jelinek T.W.

По данным официальной статистики прибыль в производстве, связанном с обработкой поверхности, превысила прошлогодние показатели. Гальванотехника, вакуумная техника, неметаллические покрытия, анодирование, термообработка и лакирование по исследованию *немецкого промышленного банка AG* оказывают решающее влияние на качество и конкурентоспособность товаров. При широком спектре потребителей и относительно больших доходах предприятий обработка поверхности в настоящее время является одним из важнейших двигателей экономики и способствует ее росту на 6-7% [375]. Сами гальванические предприятия заинтересованы в опросе и анализе с помощью *VDI технологического центра* и ожидают в будущем рост востребованности, что связано с улучшением технологий, свойств и качества покрытий.

К важнейшим проблемам отрасли относятся оптимизация процессов, улучшение методов контроля и угроза перемещения из Евросоюза гальванического производства в страны с дешевой оплатой труда [616]. Также проблемным является требуемое директивой Евросоюза внедрение процессов пассивирования без использования хрома (VI), так как очевидно, что не все предприятия в состоянии осуществить эти требования. Особенно это касается замены желтого хромирования на так называемое *тонкослойное пассивирование*, что может привести к потере заказов предприятий в этой области [354].

Положение гальванотехнической промышленности в США по данным американской прессы стабилизировалось. За последние два года доходы гальванических фирм, особенно небольших, резко

упали, однако в настоящее время они снова стабилизировались, прежде всего за счет заказов от других отраслей промышленности [353]. Согласно опросу предприятий, проблемами являются растущие требования к защите окружающей среды, высокая стоимость энергии и перемещение гальванического производства в страны с дешевой оплатой труда [459]. В самолетостроении также готовится запрет на пленки, содержащие хром (VI) [571], в то время как в электронике такого запрета нет, что связано с необходимостью считаться с растущей востребованностью так называемой безотказной гальванотехники [699, 724].

В Китае отмечен ежегодный рост гальванической промышленности на 12 %, а в производстве печатных плат даже на 46 % [208, 342, 461]. Россия развивается в один из наиболее сильно растущих автомобильных рынков (импорт и автомобили собственного производства), причем немецкая гальванотехническая промышленность благодаря особенно хорошей репутации марки *Made in Germany* может иметь хорошую перспективу [410].

Что касается собственно гальванической продукции, то только на основе уже известных способов применения можно прогнозировать значительный ее прирост в будущем: лишь многочисленные металлизированные детали одного-единственного самолета вместе со становящимися все многочисленнее электронными деталями требуют мощности семи средних гальванических цехов [683]. Таким образом, повышение квалификации специалистов – что, к сожалению, не является частым случаем – необходимо по определению [376].

Оптимизация экономики и организации предприятий является темой исследовательского проекта [80]. Необходимая модернизация может осуществляться путем лизинга, возможно, на всех стадиях гальванической обработки [42]. Гальвани-

* Перевод обзора из немецкого журнала *Galvanotechnik*, 2007. -N1, С.38-62

ческие цеха (заводы), наносящие покрытия по заказам и гальванические цеха, принадлежащие предприятиям, сравниваются в работе [109]. Вопросы планирования в гальванических фирмах посредством обычного программного обеспечения рассматриваются в работе [45], действия по страхованию в [44], а оптимальное решение вопросов преемственности в [126]. Для репутации предприятия важно доверие всех сотрудников правления главе [540]. Долгосрочных контактов добиваются те, у кого программа соответствует пожеланиям клиентов и кто предлагает оригинальные решения [573]. Зачастую экономичнее бывает передать сложные и опасные для окружающей среды процессы на отдельные гальванические предприятия (на коммерческой основе) [294]. Считают, что если покупка материалов перекладывается непосредственно на профессионалов, то можно уменьшить расходы до 70% [355]. Одна из восьми серьезнейших ошибок, которые не должны совершать гальванические предприятия в условиях глобализации, состоит в том, чтобы не понижать цену без одновременной рационализации производства [541].

Как всегда, имеются обзоры публикаций, характеризующих успехи гальванотехники [17, 234, 367, 400, 472, 741].

В настоящей работе рассмотрен материал, опубликованный в 38 специальных журналах в период с ноября 2005 по октябрь 2006. Это число противоречит ранее упомянутому оптимистичному утверждению о 42 журналах в течение данного промежутка времени. Отсюда можно сделать вывод о том, что некоторые, прежде всего англоязычные, но также и другие журналы, отчасти даже с большими традициями, издаются на финансовой основе, либо в них ограничен спектр тем. Информация и обмен ею – как это представлено в мировом масштабе [289] – являются предпосылками для того, чтобы использовать возможности глобализации для достижения успехов в области техники. Было бы прискорбно, если бы гальванотехника – как это, к сожалению, произошло в других случаях – пришла бы к чистой оптимизации прибыли и тем самым шансы этой отрасли на дальнейшее развитие были бы загублены.

Из 38 представленных журналов – 23 немецких, семь английских, пять русских, два польских и один французский. Электроосаждение металлов являлось темой шести журналов, весь спектр способов обработки поверхности рассматривался в десяти журналах, остальные внесли свой вклад в рамках их специализации.

1. Важные проблемы

Наибольшее влияние на развитие этой об-

ласти оказывают семь *маяковых* направлений, разрабатываемых исследовательскими институтами по заданию *Forschungsagenda Oberflache*. Среди прочих к ним причисляют самовосстанавливающиеся (самозалечивающиеся) покрытия и «включаемые», т.е. такие, которые изменяют свои свойства по сигналу извне (покрытия с дистанционным управлением) [539, 763]. Сюда также относятся наилучшая защита от коррозии, покрытия с заранее заданными свойствами, функциональные покрытия, получаемые путем комбинации способов обработки поверхности, а также замена запрещенных (токсичных) металлов и соединений [673].

Хотя это еще не актуально, можно сюда отнести замену хромовых покрытий, к примеру, карбидом вольфрама (напыляемые покрытия) [261], DLC – плазменное осаждение [507], электроосажденные покрытия на основе никеля и кобальта [226] или для декоративных целей – путем применения CrN-PVD-пленок [490]. Композиционные покрытия с включениями алмазного порошка оправдали себя в отношении твердости и износа по сравнению с химически осажденными никелем, кобальтом и никель-кобальтом [15, 371, 403].

Большое значение придается применению заготовок в виде ленты, подаваемой к обрабатываемой поверхности [514, 519, 520]. Ввиду ряда особенностей применяемые исполнителями способы обработки поверхности требуют разработки серьезных логистических решений [689]. Одной из важнейших задач в технологии гальванической обработки является уменьшение энергопотребления путем проведения соответствующих мероприятий [318, 416, 719].

Дальнейшее развитие требует применения нанотехнологий, которые уже сегодня внедряются, например, в области получения пластичных и деформируемых хромовых покрытий, керамических оксидных покрытий, а также твердых и износостойких поверхностей [341, 492, 356, 562, 563, 678]. Сказанное актуально также и в случае пенных (пористых) металлических пленок, которые помимо прочего служат носителями катализаторов [260].

2. Применение гальванических и других покрытий

2.1. Обработка поверхности в автомобилестроении

Автомобильная промышленность является важнейшим потребителем процессов обработки поверхности. Количество используемых в автомобилях функциональных поверхностей с различными свойствами возрастает по мере развития автомобилестроения. Поверхности новых материалов с оптимизированными физико-механическими

свойствами и малым весом должны быть соответствующим образом модифицированы, например, тонкослойными покрытиями с повышенной износостойкостью [324]. Длительная защита от коррозии станет одним из решающих факторов для последующих продаж [750]. Из вышесказанного следует, что дальнейшее развитие и проведение исследований в области гальванотехники и обработки поверхности, в первую очередь ориентированы на автомобильную промышленность.

Одним из направлений в изготовлении кузова автомобиля является применение высокопрочных нелегированных улучшенных сталей, подвергаемых сначала холодной, а затем горячей деформации, причем вновь разработанный нанолак предотвращает образование окалина [32, 332]. Приведены способы предварительного лакирования поверхностей во всех требующих лакирования устройствах [60, 290]; нанесенные предварительно цинковые и коррозионно-стойкие грунтовочные покрытия способствуют защите закрытых полостей автомобиля от коррозии [423]. Ленты с защитным покрытием успешно заменяют электрофоретическое лакирование [570, 619, 637]. Эти и другие способы могут быть применимы в так называемых быстрых методах обработки болтов [413]. Новые недеформируемые (испытывающие деформацию без ущерба) порошковые (напыляемые) покрытия на алюминии способствуют его внедрению в промышленность в случае необходимости облегчения веса конструкции [429]. Находят применение прозрачные лаки, обладающие свойством «самозалечивания» по аналогии с хроматными пленками на основе Cr(VI) [431]. Возможности метода определяют влияние миграции – речь идет о внедрении нановолокон в покрытие [513]. Новые лаки, объединяющие несколько функций в одном покрытии, уменьшают затраты при лакировании [348, 651]. Лаки, полимеризующиеся под воздействием ультрафиолетовых лучей, препятствуют образованию трещин в пластмассовых прозрачных деталях [428].

Уменьшить вес изделий позволяет горячее цинкование, в процессе которого получают очень тонкие покрытия даже в самых труднодоступных областях поверхности [30]. Достижению тех же целей способствует применение титана для изготовления пружин, амортизаторов и тому подобных изделий, покрываемых затем толстой оксидной пленкой [160]

Вселяют уверенность инновационные покрытия, оснащенные сенсором и интегрированные электроникой, встроенными в поверхность деталей, с дистанционным контролем и управлением [127]. В «умные» покрытия с трибологическими свойствами из аморфного углерода встроены сенсоры,

позволяющие осуществлять текущий контроль и регистрацию степени внутренних напряжений резьбовых соединений, контролировать температуру и прочность сцепления с основой [251]. Высокую необходимую степень чистоты в дизельных топливных насосах можно получить путем внедрения на стадии изготовления специальных очищающих устройств [315]. Имеются исследования влияния травления, цинкования, термообработки и обесцинкования на покрытия с целью предотвращения потери как прочности, так и возникновения трещин вследствие водородного охрупчивания [310].

Для оптимальной защиты от коррозии тормозные колодки обрабатываются специально разработанным порошковым лаком [36]. В связи с запретом свинцовых припоев согласно директиве RoHS их можно заменить чистым оловом [397]. Гладкие лаки во многом улучшают желаемые свойства (скольжение), например, в случае качающихся шайб в компрессорах [517].

Элегантный внешний вид и большую надежность, чем в случае пластмасс имеют детали из цинковых сплавов, получаемых литьем под давлением, которые применяются в системе зажигания в автомобилях премиум-класса [250]. Многослойные покрытия на пластмассах, получаемые физическими способами, являются светопоглощающими и служат, помимо прочего, для визуализации в дисплеях, кнопках на панели управления и рычагах сцепления [411]. Однородная окраска – что важно при возрастающем количестве поставщиков – обеспечивается улучшенным методом Colour-Matching [518]. В будущем желательна так называемая приятная и (или) благородная окраска – в последнем случае, к примеру, золотая [648].

2.2. Обработка поверхности в коммуникациях, электронике и медицине

В области коммуникаций покупаемость изделий, к примеру, мобильных телефонов во многом определяется их внешним видом, поскольку функциональные свойства подразумеваются само собой. В основном используются гальванические хромовые покрытия, целиком или полностью покрытые пленками золота, платины или PVD-пленками, либо частично протравленные [16, 758].

В электронике в настоящее время удается защищать соединения силиконовым лаком, который отличается лучшими физическими и химическими свойствами от применявшегося до сих пор акрилового и к тому же экономичнее [198]. Наноструктурированные электроды в литиевых аккумуляторах значительно продлевают их срок службы [654].

Применение в самолетостроении легкого титана становится возможным благодаря лучшей из-

носостойкости, достигаемой при модифицировании поверхности боридами других металлов с помощью лазерного облучения [29]. К одним из многочисленных способов применения нанопокровтий в самолетостроении относится замена твердого хрома в устройстве шасси [491].

Функциональные покрытия на пластмассах – от металлизированной фольги методом напыления до непосредственного электроосаждения на пластмассу – позволяют заменить металлические детали [35,191]. При помощи нанотрубок можно сделать пластмассу электропроводной и наносить покрытия на пластмассовые крылья (автомобилей) гальваническим способом [460].

В машиностроении и при изготовлении инструментов можно на 50% избежать потерь при износе, применяя подходящие для обеспечения трибологических свойств методы обработки поверхности и смазочные материалы [37, 96,412]. Кроме того, удалось заменить CVD-пленки на получаемые при низких температурах твердые PVD-покрытия [50]. При помощи термопар из Ni-Cr-Ni можно измерять и оптимизировать температуру на поворотных режущих кромках во время работы инструментов [161]. Для улучшения сцепления режущих инструментов вместо получаемых PVD-способом нитридных покрытий применяют модифицированные нитридные покрытия без внутренних напряжений [326] и другие физические покрытия [695, 697, 748]. Срок службы подшипников в высокопроизводительных технологических устройствах можно продлить с помощью PVD-покрытий [508].

Комбинация алитирования и алюминирования обеспечивает необходимую термостойкость лопаток газовых турбин [159]. Износ форм для литья алюминия под давлением предотвращается с помощью трехслойных PVD-покрытий [325].

Модифицированные стеклянные поверхности помимо того, что самоочищаются, способствуют повышению качества, снижению стоимости и улучшению энергетического баланса зданий [79]. Проводящие, другие функциональные и электрохромные покрытия, которые обратимо меняют окраску при прохождении тока, осаждаются на стекло гальваническим [396] или PICVD-способом (Plasma impulse chemical vapour deposition) [419]. Строительные работы можно облегчить применением, к примеру, покрытых патиной медных листов для крыш [366, 370].

Посеребрённые контакты для сигнала подачи жидких водорода и кислорода в ракетной технике функционируют при низких температурах, причем прочность сцепления обеспечивается предварительным серебрением, либо амальгамированием [98]. В дальнейшем способы покрытия

контактов благородными металлами еще будут развиваться [398, 737].

Для соединения почти всех материалов в настоящее время имеются различные клеи [128]. От воздействия агрессивного климата сильно нагруженные резьбовые соединения устройств, работающих под действием силы ветра, защищают органическими цинковыми ламинальными покрытиями вместо хромированного пассивирования [496].

К успехам гальванотехники в медицине можно отнести получаемые PICVD-методом и используемые для протезирования сетчатки алмазные покрытия, которые дают слепым возможность видеть [170]. Протезы тазобедренных и коленных суставов изготавливаются из сплава циркония с ниобием с очень хорошей износостойкостью, поверхность которого защищена толстым оксидным слоем [247]. Разработан метод анодного оксидирования поверхности титана [242]. Для защиты от микробиологических факторов разработаны лаки, в составе которых имеются стеклокерамические частицы, содержащие ионы серебра [263, 681]. Заметно увеличиваются безопасные для здоровья сроки хранения пива и фруктовых соков в полиэтиленовых бутылках, если на внутреннюю поверхность плазменным способом наносят стекловидный диоксид кремния [641]. Для соблюдения требований к чистоте в фармацевтической промышленности металлические детали заменяют изготовленными из фторсодержащих полимеров, получаемых литьем под давлением или спеканием [515].

Гибкие стеклянные нанопленки обеспечивают домашней утвари различные функциональные свойства, к примеру, улучшают скольжение утюга [372]. Бытовая техника, изготовленная из предварительно покрытых деталей (Coil), не только значительно дешевле, но и обладает различными функциональными свойствами [677, 715, 749, 751]. Кроме того, оптимизации свойств продукции способствует и предварительная модификация поверхности нержавеющей стали [682]. Электрохимическим способом реставрируют старинные украшения [302].

Между тем развиваются также способы обеспечения безопасности и борьбы с терроризмом: магний в составе бетона в зданиях заменяется бактерицидной медью, а встроенные в различных местах микросенсоры посылают сигналы о заражении [684].

2.3. Гальванопластика, микрогальванопластика и микрогальваноструктурирование

Гальванопластические способы, обладающие рядом достоинств, в том числе возможностью сравнительно простого получения деталей сложной формы, в основном используются для изготовления инструментов. Это показано на примере из-

готовления пластмассовых деталей, используемых для облегчения веса автомобилей [252]. Для изготовления гальванопластическим способом структурированной золотом проволоки в качестве отрицательного электрода используется медная проволока, которая формируется в сернокислом электролите с помощью применения специальных добавок и изменения условий осаждения [552]. Внутренние поверхности (von Masters) из PVC получают более равномерными в случае химического осаждения меди, чем при обычном диспергировании частиц серебра для обеспечения электропроводности [483]. Медные покрытия осаждаются на нержавеющую сталь из сернокислого электролита, отделяются от субстрата и подвергаются термообработке [97]. Метод съема части поверхности фотохимическим травлением в настоящее время имеет большое значение как нетрадиционный метод изготовления изделий в области медицины и электроники [580, 691].

Благодаря миниатюризации изделий все большее применение не только в электронике, но и в других областях находят микрогальванопластика и микрогальваноструктурирование [178]. При этом гальванотехника играет не последнюю роль, как показывает разработка и изготовление микроструктурированных охладителей (холодильник, радиатор в автомобилях) при помощи гальванической обработки и специальных методов пайки [47]. Исследуется возможность метода изготовления термических аккумуляторов и сенсоров, включающего стадии электроосаждения и структурирования микропленок висмута и теллура [95]. Имеются попытки в промышленных условиях дополнить микрогальванотехнические методы технологиями микровальцевания, глубокой микровытяжки и микропрессования [319]. Также исследуется микроплазменное напыление, к примеру, точечное нанесение различных материалов на имплантаты в медицинской технике [320]. С помощью комбинаций методов получают высокоточные кремниевые формы для литья под давлением [502, 503]. Метод электролитического импульсного осаждения золота состоит в получении прочных микроструктур толщиной до 200 мкм, например, для часов [377].

3. Предобработка

3.1. Очистка и обезжиривание, химическое и электролитическое полирование

Повышенные требования к свойствам поверхностей и возрастающее количество способов их применения влекут за собой исследования влияния чистоты обрабатываемых поверхностей, а также способов очистки на качество продукции [359]. С этими целями десять Fraunhofer-институтов коор-

динируют свои работы в этой области и предлагают широкий спектр решений, начиная от методов избежания очистки вообще до применения легко моющихся (easy-to-clean) поверхностей [292]. Чтобы облегчить выбор метода, предлагается сравнение различных способов обработки и свойств получаемых покрытий [4, 139, 217, 223, 393]. Подробности можно узнать на <http://www.bauteilreinigung> [546].

Доминирующая год назад тема замены процессов, загрязняющих окружающую среду, менее вредными процессами реже появляется в публикациях. В большей степени исследуют, как можно вообще избежать очистки, к примеру, исключением излишнего замазывания деталей и большого числа ступеней очистки [130, 211, 391, 656, 732, 733]. Применение водяного пара (без использования химических реагентов) либо водяной струи высокого давления способствует достижению этих целей [81, 163, 360, 469, 596, 620]. Если нельзя избежать стадии очистки, то оптимизируют решения этой проблемы, о чем свидетельствуют многочисленные сообщения и примеры.

Одним из решающих факторов является необходимая степень чистоты, измерение которой проводится соответствующими методами [133], и определение остаточных загрязнений в ИР-камерах [350, 657]. Достаточно интересны с этой точки зрения смачивание водой или капельный тест [361].

В системе очистки на основе углеводородных растворителей (не содержащих галогены) (KWL) для элементов установок кондиционирования воздуха, в том числе в автомобилях с повышенными требованиями к чистоте воздуха используют следующие процессы: впрыскивание растворителя при движении деталей и при воздействии ультразвука, далее следуют стадии конденсации, промывки и осушки под вакуумом [1]. Высокую степень чистоты прецизионных деталей дизельных топливных насосов обеспечивает двухступенчатая грубая и тонкая очистка в KWL [296, 655] обычно с последующей доочисткой в жидком диоксиде углерода [659]. Небольшие установки гальванических цехов обеспечивают эффективность очистки с помощью вращения в барабанах, воздействия ультразвука и проточной промывки [83]. Винты (болты, шурупы) подвергаются многоступенчатому воздействию ультразвука, промывке или вращению таким образом, что достигается желаемая степень чистоты [89]. С помощью паровой фазы удаляется с поверхности разрезанных деталей лазерная пыль [135]. Всех положительных последствий СКВ-очистки можно достичь применением пропиленбромида [389].

С помощью очень стабильного и хорошо регенерируемого алкоксипропанола (относящегося к группе кислородсодержащих растворителей) уда-

ется удалять в одной ванне остатки флюсов, которые вызывают напряжение сжатия в керамических конденсаторах для электроники [215]. Оптические детали очищаются в таком же растворителе под вакуумом, что позволяет в значительной мере экономить растворитель по сравнению с применявшейся ранее на предприятиях СКВ-очисткой [464].

Влияние состава водных растворов на степень очистки изделий можно пояснить, не раскрывая секрета фирмы [363, 660]. Для удаления фосфатно-масляных загрязнений с резьбовых поверхностей разрабатывается специальный состав, позволяющий предотвращать диффузию фосфора

[82], в том числе и в случае вентилях с узкими каналами [621]. Диффузию углерода в алюминий из раствора очистки можно предотвратить последующей холодной плазменной обработкой [214, 624]. В случае применения ультразвука нужно дозировать его интенсивность, исходя из соображений технической и экономической целесообразности [661].

Продолжение следует...

To be continued...

Электроосаждение стабильного по составу сплава олово-цинк из пирофосфатного электролита в присутствии редокс-активной добавки

Виноградов С.Н., Николотов А.Д.

Показана возможность стабилизации Sn(II) в электролите для нанесения сплава олово-цинк из пирофосфатного электролита путем введения органического редокс-активного вещества метиленового синего.

Electrodeposition of Tin-Zinc Alloy of Stable Composition Using Pyrophosphate Bath with Redox-active Additive

Vinogradov S.N., Nikolotov A.D.

Stannous ions were stabilized in the plating solution by adding an active additive methylene blue – thiazine dye in a reduced state. Comparative experiments were made with plating solution with and without the additive. Two similar plating cells were connected in series: one cell contained plating solution without the additive and the other contained it. Table 1 contains experimental data on the concentration of stannic ions, current efficiency and composition of the alloy at varying concentrations of

the additive. Effects of zinc concentration (x_1), cathode current density (x_2), temperature (x_3) and pH (x_4) on tin content in the alloy (y) are given in Tables 2,3,4 and 5 respectively. All the data have been obtained with high correlation factors, thus, ensuring good accuracy in the automatic control of the plating process. The additive used is not only a reducing agent but also a brightener since in its presence bright or semi-bright coatings are formed.

Введение

В пирофосфатных электролитах, применяемых для осаждения сплава олово-цинк, вследствие окисления Sn(II) происходит изменение состава сплава и естественно свойств покрытия [1, 2]. Уменьшение концентрации Sn(II) в электролите приводит к уменьшению содержания олова в сплаве, накоплению Sn(IV) в электролите и часто приводит к ухудшению качества покрытия.

Для повышения стабильности в состав электролита вводят антиоксиданты, такие как гидразин и его соли, формалин, аскорбиновую кислоту, глюкозу и др. Однако данные антиоксиданты постоянно окисляются в электролите и следовательно не решают проблему, связанную с уменьшением их концентрации [2, 3].

Ряд органических веществ, таких как рибофлавин, метиленовый синий и другие, способны обратимо восстанавливаться и окисляться. Процессу вос-

становления на поверхности катода органического вещества предшествует процесс его адсорбции.

Нормальный электродный потенциал восстановления метиленового синего при pH 7 соответствует $E^0 + 0,011$ В. Нормальный электродный потенциал восстановления олова (IV) до олова (II) соответствует $E^0 \text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+} + 0,15$ В. Таким образом, продукты восстановленной формы метиленового синего являются восстановителями по отношению к олову (IV).

В данной работе исследовано влияние концентрации редокс-активного вещества – метиленового синего на изменение концентрации олова (IV) в электролите, концентрации солей цинка, катодной плотности тока, температуры и pH электролита и на состав сплава. Получены математические зависимости содержания олова в сплаве от концентрации солей цинка, катодной плотности тока, температуры и pH электролита.

Методика эксперимента

Сплав осаждали из электролита состава (г/л): $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 34; ZnO 6; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 145; желатин I; метиленовый синий $0,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Электролиты для получения сплава с содержанием олова 70-80% готовили из солей хлорида олова двухводного (чда), оксида цинка (чда), пирофосфата натрия десятиводного (чда), желатина пищевого, редокс-активное вещество – фенотиазиновый краситель метиленовый синий (М.м 373,9, чда).

В растворе соляной кислоты растворяли рассчитанные количества ZnO , $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, затем к полученному раствору добавляли рассчитанное количество пирофосфата натрия, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, необходимого для образования осадков пирофосфата олова и пирофосфата цинка. С образовавшегося осадка сливали раствор декантацией. Осадок промывали и после промывки растворяли в растворе пирофосфата натрия. Затем в электролит вводили раствор желатина. Для исследования влияния концентрации редокс-активного вещества последний вводили в электролит в виде 0,01 н раствора. Электролиз вели в двух последовательно соединенных ячейках (контрольной – не содержащей редокс-активного вещества и экспериментальной – содержащей редокс-активное вещество) при катодной плотности тока $1,5 \text{ А/дм}^2$, комнатной температуре с использованием отдельных оловянных и цинковых анодов с соотношением площадей поверхностей анодов и катодного образца 2:1.

Для исследования влияния концентрации ионов цинка, катодной плотности тока, температуры, рН электролита на состав сплава электролиз вели в ячейке объемом 250 мл.

В качестве катодов использовали образцы из медной фольги площадью 15 см^2 . Для определения состава сплава осадок получали на медной фольге, далее его растворяли в растворе соляной кислоты (1:1) при нагревании. Содержание олова в сплаве, а также концентрацию ионов олова (II) в электролите определяли с помощью йодометрического титрования (микробюретка объемом 2 мл). Исходный стандартный 0,1 н раствор йода непосредственно перед титрованием разбавляли в 10 раз дистиллированной водой.

Олово (IV) в электролите определяли методом восстановления. Для этого аликвоту электролита переносили в коническую колбу с пробкой и газоотводной трубкой, соединенной с аппаратом Киппа, заряженного на получение CO_2 , вводили концентрированный раствор соляной кислоты и вносили 5 – 6 свинцовых пластин. Смесь нагревали до слабого кипения и кипятили 40 – 45 минут в среде CO_2 . После охлаждения раствор титровали 0,01 н раствором йода. По разности объемов 0,01 н раствора йода, пошедшего на титрование аликвоты исходного электролита и электролита, в котором

олово (IV) восстановлено до олова (II) свинцом, рассчитывали содержание олова (IV) в электролите.

Экспериментальная часть

В таблице 1 приведены концентрации олова (IV), выхода по току и содержания олова в сплаве в зависимости от концентрации редокс-активного вещества и количества электричества, пропущенного через электролит. Электроосаждение вели при постоянной плотности тока $1,5 \text{ А/дм}^2$.

Важно отметить, что данная добавка в процессе осаждения сплава не расходуется, так как регенерируется на катоде. Другой особенностью добавки является то, что при ее наличии в электролите покрытия получают более блестящими. Так, если в отсутствие добавки покрытия получают матовыми с серым оттенком, то при введении $5 \cdot 10^{-5}$ – $2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л добавки покрытия осаждаются полублестящими, а при $5 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л покрытия блестящие с синеватым оттенком. При отсутствии добавки в электролите по мере проработки от 0 до $14 \text{ А} \cdot \text{ч/л}$ содержание олова в сплаве уменьшается с 60 до 34,5%, а в присутствии $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л добавки содержание олова в сплаве даже незначительно увеличивается.

На состав сплава и выход по току оказывают влияние концентрация разряжающихся ионов металлов, плотность тока, температура и рН электролита (Таблицы 2-5).

Как видно из таблицы 2, при увеличении концентрации цинка в электролите с $0,025$ моль/л до $0,1$ моль/л содержание олова в сплаве уменьшается с 86 до 69%, выход по току сплава увеличивается с 64 до 71%. В исследованном диапазоне концентраций ионов цинка и олова на катоде осаждаются полублестящие покрытия сплавом.

С увеличением плотности тока от 1 до 3 А/дм^2 содержание олова в сплаве уменьшается с 79 до 60%, выход по току так же уменьшается с 74 до 62% (Табл.3), что связано со смещением потенциала катода в сторону более отрицательных значений. В заданном диапазоне плотностей тока осаждаются полублестящие покрытия сплавом. При плотностях тока выше $2,5 \text{ А/дм}^2$ осаждаются матовые покрытия.

С повышением температуры электролита с 22°C до 52°C содержание олова в сплаве увеличивается с 65 до 78%, выход по току сплава так же увеличивается с 63 до 82% (Табл.4). Как показали исследования, это связано со смещением потенциала катода в сторону более положительных значений. В интервале температур 20 – 40°C осаждаются полублестящие покрытия сплавом, а при более высокой температуре – матовые покрытия.

При увеличении рН с $7,5$ до $9,0$ содержание олова в сплаве увеличивается с 67 до 75% (Табл.5),

**Таблица 1. Концентрация Sn(IV) в электролите, ВТ сплава и процентного содержания олова в сплаве при различных концентрациях добавки в электролите.
Table 1. Sn(IV) concentration in the solution, alloy C.E. and Sn % content in the alloy at different additive concentration in the solution**

Концентрация добавки, моль/л Additive concentration in the solution (m/l)	Q, А·ч/л (A*hr/l)	0	1	5	10	14
0	C _{Sn(IV)} , моль/л (M/l)	0,02	0,02	0,06	0,09	0,1
	ВТ _{спл} , % (C.E., %)	56,8	50	43	35	32
	ω _{Sn} , %	60	53	42	37	34,5
5·10 ⁻⁵	C _{Sn(IV)} , моль/л (M/l)	0	0,012	0,035	0,038	0,038
	ВТ _{спл} , % (C.E., %)	56,7	57	53	50	50
	ω _{Sn} , %	60	58	54	55	55
2,5·10 ⁻⁴	C _{Sn(IV)} , моль/л (M/l)	0	0,005	0,0076	0,0076	0,0075
	ВТ _{спл} , % (C.E., %)	56,7	57,7	57,1	57,1	57,2
	ω _{Sn} , %	60,2	59	56	56	56
5·10 ⁻⁴	C _{Sn(IV)} , моль/л (M/l)	0	0,002	0	0	0,002
	ВТ _{спл} , % (C.E., %)	56,8	62	63	62	63
	ω _{Sn} , %	60	63	65	64	65
1·10 ⁻³	C _{Sn(IV)} , моль/л (M/l)	0	0	0	0	0
	ВТ _{спл} , % (C.E., %)	55	62	62	61	62
	ω _{Sn} , %	60	63	65	67,2	67

Примечания: C_{Sn(IV)} - концентрация четырехвалентного олова в электролите, моль/л; ВТ_{спл} - выход по току сплава, %; ω_{Sn} - содержание олова в сплаве, %; Q - количество электричества прошедшего через ячейку, А·ч/л.

ω_n - Sn content in the alloy.

**Таблица 2. Зависимость состава и выхода потока сплава от концентрации цинка в электролите.
Table 2. Dependence of alloy composition and Zn C.E. on Zn concentration in the solution**

C _{Zn²⁺} , моль/л	0,025	0,05	0,074	0,098
ω _{Sn} , %	86	79	73	69
ВТ, % (C.E.%)	64	68	70	71

**Таблица 3. Зависимость состав сплава и выхода по току сплава от плотности тока.
Table 3. Dependence of alloy composition and alloy C.E. on C.D.**

i, А/дм ²	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
ω _{Sn} , %	79	72	67	63	60
ВТ, %	74	69	66	64	62

**Таблица 4. Зависимость состава электролита, состава сплава и выхода по току сплава от температуры электролита.
Table 4. Dependence of solution and alloy composition and alloy C.E. on temperature solution**

$t, ^\circ\text{C}$	22	27	32	42	52
C Sn ²⁺ , моль/л	0,150	0,151	0,150	0,152	0,150
C Sn ⁴⁺ , моль/л	0	0	0	0	0
$\omega_{\text{sn}}, \%$	65	70	73	75	78
BT, %	63	65	70	77	82

**Таблица 5. Зависимость состава и выхода по току сплава от pH.
Table 5. Alloy composition and alloy C.E. depend on solution pH**

pH	7,5	8,0	8,5	9,0
$\omega_{\text{sn}}, \%$	67	72	73	75
BT, % (C.E.)	76	72	70	70

Таблица 6. Математические зависимости содержания олова в сплаве (y) от концентрации цинка в электролите (x₁), катодной плотности тока (x₂), температуры электролиза (x₃) и pH электролита (x₄).

Параметры режима осаждения	Логарифмические уравнения	Экспоненциальные уравнения
Концентрация цинка в электролите (x ₁)	$y = -12,271gx_1 + 95$	$y = 92,02e^{-0,03x_1}$
Катодная плотность тока (x ₂)	$y = -17,351gx_2 + 79,01$	$y = 89,22e^{-0,1367x_2}$
Температура электролиза (x ₃)	$y = 14,011gx_3 + 23,09$	$y = 59,72e^{0,005x_3}$
pH электролита (x ₄)	$y = 41,421gx_4 - 15,56$	$y = 40,09e^{0,07x_4}$

что связано с упрочнением комплексов цинка. Выход по току уменьшается с 76 до 70%, что, по-видимому, связано со смещением потенциала редокс-активной добавки в сторону отрицательных значений [4]. В интервале pH 8 – 9,5 осаждаются полублестящие покрытия сплавом, а при pH < 7,5 осаждаются темные покрытия.

Математические зависимости содержания олова в сплаве от концентрации цинка в электролите, катодной плотности тока, температуры электролиза и pH электролита подчиняются экспоненциальному и логарифмическому уравнениям с высоким коэффициентом корреляции (таблица 6).

Применение двух уравнений позволяет исключить случайную ошибку при автоматизированном управлении технологическим процессом электроосаждения сплава олово-цинк.

Таким образом, при применении редокс-активной добавки (метиленового синего) не происходит окисления двухвалентного олова до четырехвалентного, что позволяет стабилизировать состав электролита по ионам олова (II) и осаждаются полублестящие покрытия сплавом постоянного состава.

Литература

1. Ваграмян Т.А., Одеосама Б.Н. Некоторые особенности процесса электроосаждения сплава цинк-олово. Замена и снижение расходов дефицитных металлов в гальванотехнике: материалы семинара. М.: 1983. – С. 116.
2. Кудрявцев Н.Т. Электролитическое покрытие металлами. М.: Химия, 1979. – 352 с.
3. Ларин И.О., Максименко С.А., Тютин К.М., Кудрявцев В.Н. Влияние некоторых органических веществ на процесс окисления олова в кислых электролитах для осаждения олова и его сплавов. Прогрессивная технология и вопросы экологии в гальванотехнике и производстве печатных плат: материалы конференции. Пенза, 1996. – С. 6.
4. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: справ. изд. 6-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

**Пензенский государственный университет,
Пенза, Россия
Penza State University, Russia**

Взаимосвязь структуры и свойств гальванических никелевых покрытий, легированных бором, в изделиях электронной техники

Звягинцева А.В.

Исследована взаимосвязь структуры и шероховатости со свойствами (паяемость, свариваемость) гальванических никелевых покрытий, легированных бором до 1 %, отожженных при температурах от 200 до 800 °С.

Установлено, что покрытия Ni-B (0,24-0,87 % бора) паяются со спиртоканифольным флюсом припоем ПОС-61, коэффициент растекания составляет 1,03-1,16. Использование гальванического покрытия Ni-B с содержанием бора 0,4-0,8 % при толщине слоя от 4 до 8 мкм, обеспечивает необходимый температурный режим ультразвуковой сварки ($t 460 \pm 10$ °С в течение 12 мин). Среднее разрывное усилие покрытия Ni-B 8,4-12,4 сН.

Effects of Structure on the Characteristics of Nickel-Boron Coatings Used in the Manufacture of Electronic Devices

Zvyagintseva A.V.

The effect of heat treatment over temperature range 200 to 800 °С on the relationships between coatings structure and roughness and their solderability and welderability has been studied. The coatings have been deposited from a sulfamate bath at pH 4, 40 °С and 2 A/dm². Ni-B coatings roughness is lower than that of Ni ions (Table 1). Surface roughness of Ni-B coatings is reducing in the course of heat treatment. Alloying of coating with boron results in smaller crystal size. Heat treatment at 400 °С (30 min) of Ni-B (1%) deposits gave porosity 4.1%, while without the treatment the porosity was much higher – 18.3%, and after the treatment at 800 °С it increased up to 34.9 (Table 2). Auger spectroscopic examination of surface layer of these deposit (300 Å thick) has demonstrated the diffusion of boron atoms in a direction from the substrate towards the surface with subsequent accumulation at the surface followed by oxi-

dation, if the heat treatment is carried out at temperatures above 300 °С. Boron content is higher near the coating surface (Fig.2a). Oxygen content in the surface layer within 45-60 min may reach 12-17% at a temperature of heat treatment 400-500 °С (Fig.2b). Ni-B coatings (0,24-0,87%B) are soldered with Sn-Pb-61 solder using alcohol-rosin flux, spread area coefficient being equal to 1,03-1,16 (Table 3). Thermal treatment of Ni-B coatings at temperatures up to 500 °С during 30 min did not worsened their solderability (Table 4). The use of Ni-B coatings (0,4-0,8%B) 4 to 8 mm thick ensures required temperature conditions of ultrasonic welding (460 ± 10 °С, 12 min). An average destruction force of Ni-B with aluminium wire AK 09 PM was equal to 8,4-12,4 cN, while an permissible value being equal to 6-7 cN. Higher strength of micro-welded joints with Ni-B in comparison with that of pure Ni is due to their lower roughness.

Надёжность полупроводниковых изделий электронной техники (ИЭТ) в значительной степени зависит от качества контактных соединений. Одной из наиболее распространённых причин отказов изделий радиоэлектронной аппаратуры является нарушение микросоединений кристалла с корпусом и проволоки с контактными площадками кристалла и корпуса.

Поэтому при разработке новых приборов, а также при оценке работоспособности существующих конструкций необходимо учитывать влияние

условий изготовления и эксплуатации на структуру и свойства микроконтактов, особенно в случае наличия биметаллических пар. Электрическая и механическая стабильность биметаллических пар во многом определяется интерметаллическими соединениями, образующимися за счёт взаимной диффузии различных металлов при повышенной температуре.

Вопросы совершенствования технологии сборки остаются в центре внимания разработчиков и изготовителей современных полупроводни-

ковых ИЭТ. Повышение производительности и надёжности сборки самым тесным образом связано с качеством покрытий корпусов изделий [1]. К покрытиям корпусов предъявляются следующие основные требования: они должны обеспечивать хорошую паяемость к полупроводниковым кристаллам и свариваемость с проволочными выводами; сохранять способность к пайке и сварке при заданном сроке хранения, обеспечивать антикоррозионную защиту, не подвергаться иглообразованию при хранении и разрушению при температурах сборки, испытании и эксплуатации.

Особо следует отметить, что качество микросоединений существенно зависит от подготовки поверхности металла корпуса, заключающейся в получении микрорельефа с малой высотой микронеровностей.

В производстве полупроводниковых ИЭТ в качестве покрытий корпусов используют такие металлы, как золото, серебро, алюминий, никель и его сплавы и другие. В последние годы в технологии производства изделий микроэлектроники широко используются корпуса, покрытые никелем и сплавами никель-бор. Изучению функциональных свойств сплава Ni-B посвящен ряд публикаций [2, 3].

Цель работы – изучение паяемости с бескислотным флюсом и свариваемости ультразвуковой сваркой покрытия Ni-B, нанесенного на основание корпуса полупроводникового прибора, с алюминиевой микропроволокой после термообработки при различных температурах. Одновременно, с оценкой прочности сварных соединений проводилось исследование структуры и шероховатости покрытия Ni-B после высокотемпературного воздействия.

Методика эксперимента. Сплав Ni-B осаждали при плотности тока 2 А/дм² из сульфатного электролита никелирования (рН 4, t 40°С), содержащего борсоединение класса полиэдрических боратов [4], на медь марки М-1 и железоникелевый сплав марки 42НА, используемый для изготовления выводных рамок стеклокерамических корпусов. Толщину слоя Ni-B определяли весовым методом, она составляла от 4 до 8 мкм. Содержание бора в осадках по результатам спектрофотометрического анализа составляло 0,24 – 1,0 % [5]. Шероховатость измеряли на профилометре типа А 11, модель 283, при скорости движения датчика 0,25 мм/с и пределе измерения 0,1 мкм. На каждом образце делали не менее 5–6 замеров шероховатости (R_a , мкм) с последующей статистической обработкой и определением среднего значения $R_{a,ср}$. Разность между средними значениями шероховатости покрытия и подложки определяли как

$$\Delta R_{a,ср} = R_{a,ср, покрытие} - R_{a,ср, подложка}$$

Статистическая обработка значений шероховатости полированной подложки сплава 42НА дала величину $R_{a,ср, подложки}$ 0,036 мкм.

Паяемость покрытия Ni-B оценивали методом растекания дозы припоя с определением качества смачивания по ГОСТ 9.302-79 (приложение 9) с применением припоя ПОС-61 и спиртоканифольного флюса ФКС (канифоль – 25 %, спирт этиловый – 75 %).

Алюминиевые проводники марки АК 09 ПМ диаметром 30 мкм сваривали с Ni-B-покрытием на автоматической установке ультразвуковой микросварки внутренних выводов ЭМ-4020. Критерием свариваемости служила возможность безостановочной сварки микросхем в автоматическом режиме. Прочность сварных соединений оценивали с помощью метода разрушающего контроля на установке 12 МП 0,5-100/1 натяжением вывода под углом 90° к плоскости сварного соединения до разрушения контактов. Количественную оценку свариваемости проводили по среднему значению разрушающего усилия, характеризующего прочность микросоединений ($P_{ср}$, Н). Одновременно анализировали характер разрушения микросоединений под микроскопом при увеличении х80. Исследования проводили на 100 проволочных перемычках от каждой группы образцов.

Термообработку проводили в печи на воздухе при температурах от 200 до 800°С с выдержкой в течение 15 минут с последующим охлаждением вместе с печью. Морфологию поверхности и микроструктуру осадков Ni-B изучали с помощью микроскопа МИМ-8 и электронного растрового микроскопа МРЭМ-200. Поверхностный слой покрытия изучали после удаления ионным травлением поверхностных адсорбированных слоев (скорость травления 25 Å/мин; время травления 60 мин). Состав поверхностного слоя на образцах с различной термической обработкой идентифицировали методом Оже-спектрального анализа [6].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты исследования шероховатости осадков в зависимости от содержания бора представлены в табл.1.

Таблица 1. Шероховатость осадков толщиной 8 мкм, содержащих различное количество бора в %
Table 1. Roughness of coatings at different bor (%) contents

Покрытие (Coating)	Шероховатость поверхности R_a , мкм (Coating roughness, R_a , μm)
Ni	0,024
Ni + 0,24 B	0,012
Ni + 0,54 B	0,011
Ni + 0,87 B	0,009

Данные табл. 1 показывают, что при переходе от никелевых осадков к покрытиям Ni-B происходит уменьшение шероховатости от $\Delta R_{a,cr. Ni} 0,024$ мкм до $\Delta R_{a,cr. Ni+0,87B} 0,009$ мкм ($\Delta R_{a,cr.}$ - разность между средними значениями шероховатости покрытия и подложки, мкм). Включение бора в ГЦК решётку α -никеля приводит к образованию более мелкокристаллической структуры. Например, размер зерна никелевых покрытий колеблется от 0,06 до 0,2 мкм, а у покрытий NiB(0,54%) - от 0,02 до 0,12 мкм. Уменьшение R_a и размера зерна обусловлено повышением катодной поляризации при выделении никеля совместно с бором, как показано ранее в работе [7]. Анализ парциальных поляризационных кривых, приведённых в цитируемой работе, свидетельствует, что при i_k выше 0,5 А/дм² разряд ионов Ni²⁺ в сплав Ni-B происходит с повышенной поляризацией по сравнению с разрядом ионов Ni из электролита без бора. Можно предположить, что торможение скорости разряда ионов Ni²⁺ в сплав Ni-B связано с заполнением поверхности электрода адсорбированными борсодержащими анионами добавки. Так, например, согласно данным работы [7], катодная поляризация (ΔE_k) при i_k 2 А/дм² составляла 0,3 В, а при повышении i_k до 4 А/дм² достигала 0,45 В. Взаимосвязь поляризации и морфологии хорошо известна [8].

На рис. 1 представлены фотографии поверхности покрытий Ni-B, отожжённых при разных температурах. Видимых различий в морфологии поверхности полученных осадков не обнаружено: все образцы зеркально-блестящие с гладкой поверхностью. Вместе с тем, анализ микрофотографий поверхности показывает, что у отожжённых покрытий Ni-B поверхность более ровная, чем у образцов до термообработки, ограничение кристаллитов становится менее чётким, исчезают острые углы и рёбра. Все это свидетельствует об уменьшении шероховатости поверхности покрытия Ni-B после отжига при 200 °С в течение 15 мин (рис. 1 б). С увеличением температуры отжига от 200 до 500 °С изменение морфологии поверхности покрытия Ni-B незначительно. Шероховатость покрытия Ni-B после отжига в течение 15 мин, например, при 300 °С составляет $R_{a,cr.} 0,007$ мкм. При дальнейшем увеличении температуры отжига до 800 °С наблюдается увеличение R_a до значений, сравнимых с шероховатостью осадков никеля.

Одновременно с исследованием структуры поверхности покрытия Ni-B с помощью растровой электронной микроскопии изучена их пористость в зависимости от $t_{отж}$ (табл. 2).

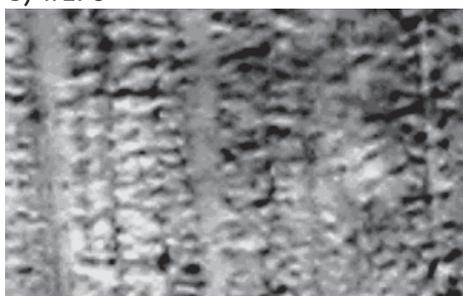
Из данных табл.2 видно, что число пор на 1 см² покрытия Ni-B уменьшается от 18,3 (без отжига) до 4,1 после прогрева при температуре 400 °С. При температурах до 400 °С происходит



а) x 270



б) x 270



в) x 270



г) x 270

Рис. 1. Поверхность покрытий Ni-B (0,87%) отожжённых при разных температурах:

а) без отжига; б) $t_{отж}$ 200 °С;
в) $t_{отж}$ 400 °С; г) $t_{отж}$ 500 °С.
 i_k 2 А/дм²; l 8 мкм

Fig. 1. A surface of coating Ni-B (0,87%) after heat treatment at different temperatures:

а) without of heat treatment; б) t 200 °С;
в) t 400 °С; д) t 500 °С.
 i_k 2 А/дм²; l 8 μ m

Таблица 2. Влияние температуры отжига на пористость покрытия Ni-B (1 %) толщиной 8 мкм
Table 2. Porosity of Ni-B (1 %) coatings (8 μm) depend on heat treatment temperature

Покрытие (Coating)	Температура отжига, °C, 30 мин (min)	Количество пор на 1 см ² Quantity of pores(1cm ²)
Покрытие Ni-B до отжига (Coating before of heat treatment)	-	18,3
Покрытие Ni-B после отжига (Coating after heat treatment)	300	4,8
	400	4,1
	500	19,4
	800	34,9

перекрывание пор в покрытии при его медленном окислении.

По-видимому, это происходит за счёт выхода бора на поверхность образца и его окисления с образованием оксида B_2O_3 , что согласуется с количеством выделяющейся теплоты: при окислении бора – 1265,38 кДж/моль, при окислении никеля – 243,02 кДж/моль [9]. Пассивация поверхности покрытия и зарастивание пор продолжается при прогреве до температур порядка 450–470°C и времени термообработки от 15 до 30 мин. При $t_{отж} \geq 470^\circ C$ в течение 45–60 мин рост оксидных плёнок ускоряется за счёт окисления никеля и образования оксидов NiO и Ni_2O_3 , в которых при достижении определённой толщины возникают дефекты (трещины, поры). На микрофотографиях, снятых на растровом электронном микроскопе наблюдается увеличение размера зерна и пористости, а также незначительное растрескивание поверхностного слоя покрытия Ni-B, особенно после термообработки в течение 60 мин при температуре 500°C. Из данных табл. 2 следует, что пористость покрытия Ni-B увеличивается от 19,4 при $t_{отж} 500^\circ C$ до 34,9 при $t_{отж} 800^\circ C$.

Экспериментальные данные, полученные в процессе исследования структуры поверхностного слоя покрытия и пористости, согласуются с данными Оже-спектрального анализа.

Методом Оже-спектроскопии установлено, что на поверхности термообработанного покрытия Ni-B содержание бора повышено по сравнению с объёмом и никель находится в виде оксида, а в глубине осадка обнаружено наличие атомов кислорода и отсутствие углерода. Поэтому, эффект выделения значительно большего количества теплоты при взаимодействии атомов бора с кислородом приводит к тому, что атомы Ni (при наличии атомов бора) меньше окисляются на поверхности и какое-то количество кислорода в решётке никеля будет связано атомами бора, что изменяет стойкость к окислению.

На рис. 2а представлено изменение концентрации бора на поверхности покрытий Ni-B от времени отжига при различных температурах. Средняя толщина анализируемого слоя покрытия Ni-B составляла ~ 300 Å [1].

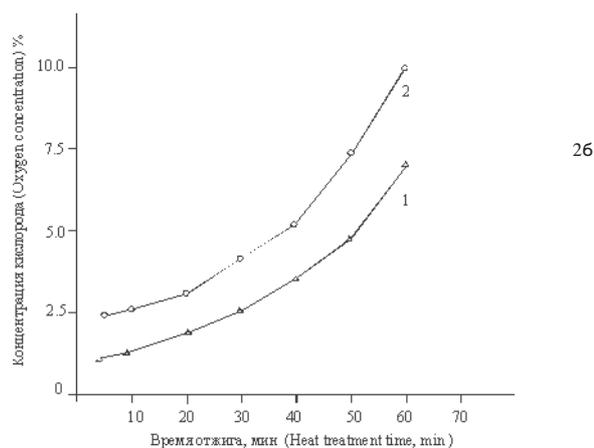
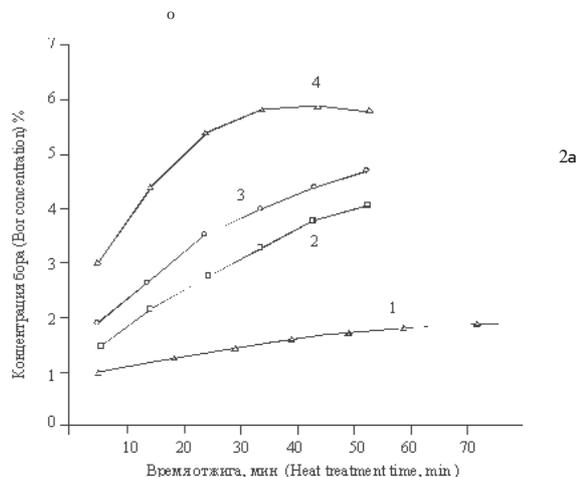


Рис. 2 а. Зависимость концентрации бора на поверхности Ni-B (1%) покрытий от времени отжига при различных температурах: 1. - 300°C; 2. - 400°C; 3. - 450°C; 4. - 500°C.

Fig. 2 a. Bor concentration on a surface Ni-B(1%) vs. heat treatment time at various temperatures: 1. - 300°C; 2.- 400°C; 3. 450°C; 4. – 500°C.

Рис. 2 б. Зависимость концентрации кислорода в поверхностном слое покрытия Ni-B от времени отжига при различных температурах: 1. - 400°C; 2. - 500°C.

Fig. 2 b. Concentration of oxygen in a superficial layer of Ni-B coating vs. time of heat treatment at various temperatures 1. - 400°C; 2. - 500°C

Анализ поверхностного слоя покрытия Ni-B (толщиной 300 Å) показывает, что при термообработке, начиная с температуры 300°C, концентра-

ция бора в поверхностном слое увеличивается, что может говорить о диффузии бора от основы к поверхности. Процесс диффузии значительно ускоряется с повышением температуры термообработки. Так, после прогрева при 500°C в течение 30 мин концентрация бора в поверхностном слое составляет 5,5 %. Зависимость содержания бора от времени термообработки является более сложной, т.к. сначала при 400–500°C происходит пропорциональное увеличение его концентрации (до 30 мин), затем этот процесс замедляется, и после термообработки при 500°C в течение 45 – 60 мин намечается постепенное насыщение поверхности бором.

Увеличение концентрации кислорода в поверхностном слое отмечается, начиная с 30-минутной термообработки при 400°C, однако, процесс насыщения кислородом идёт медленно при данной температуре, а его содержание не превышает нескольких процентов. Данный процесс ускоряется с ростом температуры. При $t_{отж.}$ 400 – 500°C в течение 45 – 60 мин, происходит увеличение кислорода до 12 – 17% (рис. 26).

На основании проведённых исследований можно заключить что в поверхностном слое покрытия сначала окисляется бор с образованием B_2O_3 , а затем никель с образованием NiO, Ni_2O_3 , вследствие чего повышается термостойкость никелевого покрытия, легированного бором. При этом суммарная концентрация бора в покрытии (объёмная – по данным спектрофотометрического анализа) практически не изменяется.

Оценка паяемости покрытий Ni-B. Способность покрытий при режимах пайки смачиваться припоями характеризует качество паяных соединений [10]. Известно, что смачиваемость является первой стадией физико-химического взаимодействия припоя с паяемой поверхностью изделия. Наиболее простым способом исследования смачиваемости является метод “лежащей капли”. По этому методу для определения величины краевого угла пользуются промежуточной величиной – коэффициентом растекания (Kp), который рассчитывается по формуле [11, 12].

$$Kp = (D - H) / D \cdot 100 \%,$$

где D – диаметр сферической капли припоя, мм; H – высота капли после её растекания по подложке, мм.

Определённая сложность для определения Kp по этому методу состоит в замере высоты капли припоя. Для экспресс-анализа паяемости покрытий по растеканию дозы припоя целесообразно использовать метод, изложенный в ГОСТ 9.302-79. В этом случае коэффициент растекания припоя определяют по формуле

$$Kp = Sp / So,$$

где Sp – площадь, занятая дозой припоя после расплавления и растекания, мм²; So – площадь, занятая дозой припоя в исходном состоянии, мм². В табл. 3 приведены данные о влиянии на Kp режимов электроосаждения никелевых и Ni-B покрытий.

Данные табл. 3 свидетельствуют, что количественные характеристики паяемости покрытий Ni-B лучше, чем никелевых. Величина Kp по покрытиям, содержащим бор, в среднем составляет 1,06 – 1,16, что согласно ГОСТ 9.302-79 считается удовлетворительным. Объясняется это тем, что легирование бором никелевых покрытий способствует меньшему образованию поверхностных оксидов никеля (NiO и Ni_2O_3), а оксидная плёнка (B_2O_3), образующаяся при окислении бора, легко удаляется спиртоканифольным флюсом при температуре расплавленного припоя и не препятствует смачиванию покрытия припоем ПОС-61 [13]. Влияние термообработки на паяемость покрытий представлено в табл. 4.

Таблица 3. Влияние режимов электроосаждения никелевых и Ni-B покрытий на коэффициент растекания припоя.
Table 3. Effect of modes of nickel and Ni-B electrodeposition on their coefficient of solder spreading

Покрытие (Coating)	pH	t, °C эл-та (solution)	Kp Coefficient of solder spreading
Ni	4,0	40	0,96
Ni + 0,24 B	4,0	40	0,98
Ni + 0,79 B	3,5	40	1,10
Ni + 0,67 B		30	1,16
Ni + 0,54 B	4,0	40	1,06
Ni + 0,46 B		50	1,03
Ni + 0,50 B	4,5	40	1,03
Ni + 0,87 B	4,0	40	1,06

Таблица 4. Влияние термообработки на коэффициент растекания припоя.
Table 4. Effect of heat treatment on coefficient of solder spreading

Покрытие (Coating)	Режим отжига Mode of heat treatment		Kp Coefficient of solder spreading
	t, °C	τ, мин (min)	
Ni	470	2	0,5
	270	30	1,06
	470	2	1,09
30		1,08	

После отжига при температуре 470°C никелевое покрытие не смачивается припоем. Исследуемая доза припоя диаметром 8 мм и толщиной 0,3 мм превращается в шарик диаметром около 4 мм. При этом отсутствует адгезия припоя с никелевым осадком.

Термообработка Ni-B покрытий, проведенная до 300°C, не ухудшает паяемость, а при t 400°C при-

водит к незначительному её улучшению. Дальнейшая термообработка при $t > 600^\circ\text{C}$ снижает паяемость из-за появления поверхностных оксидов никеля, препятствующих растеканию припоя. Сохранение паяемости отожженных при температуре до 500°C покрытий Ni-B связано с выходом на поверхность бора и образованием его оксида B_2O_3 [14]. Покрытие в этом случае сохраняет способность к пайке с использованием мягких флюсов, что также свидетельствует о его термической устойчивости.

Оценка свариваемости Ni-B покрытий. Образцы для исследований разваривались в автоматическом режиме на установке ЭМ-4020. Режимы ультразвуковой сварки устанавливали опытным путём, исходя из получения максимальной прочности микросоединений. Проведённые испытания прочности микросварных соединений показали следующие результаты. Среднее разрывное усилие составляло 8,4 - 12,4 сН, при допустимом значении 6 - 7 сН. Прочность сварных соединений алюминиевой проволоки с покрытием Ni-B выше, чем с покрытием из никеля, разрывные усилия, которых не превышают 7-8 сН. Повышенная прочность микросварных соединений по покрытиям Ni-B обусловлена тем, что шероховатость данных покрытий в два раза меньше, чем у чистого никеля. Это приводит к увеличению площади физического контакта соединяемых поверхностей при ультразвуковой сварке.

Коэффициент выравнивания профиля поверхности при переходе от никелевого покрытия к покрытиям Ni-B составляет: $\Delta R_a \text{ Ni} / \Delta R_a \text{ Ni-B} = 0,024 / 0,011 = 2,18$ (при одинаковых первоначальной подготовке образцов и режимах электроосаждения).

Исследование свариваемости покрытий Ni-B в температурном интервале $300 - 600^\circ\text{C}$ показало следующие результаты (рис. 3). Свариваемость покрытий Ni-B практически не изменяется при их термообработке при 300°C в течение 60 минут (рис. 3, кр. 1). В диапазоне температур $340 - 400^\circ\text{C}$ происходит медленное ухудшение свариваемости. При $t_{\text{отж}} 450^\circ\text{C}$ сначала имеет место ухудшение свариваемости (после термообработки в течение 15 минут), затем её стабилизация до 45 мин (рис. 3, кр.3). При более длительном времени прогрева происходит резкое ухудшение данного параметра. На образцах, термообработанных при 500°C в течение времени, превышающем 30 мин, наблюдались случаи разрушения сварных соединений по зоне контакта как в процессе сварки, так и при контроле прочности сварных соединений. Количество разрушений сварных соединений колеблется от 6 до 20 %. Однако, если реальное время термообработки при температуре $450-500^\circ\text{C}$ не превышает 10-20 мин, то при режиме ультразвуковой сварки ($t 460 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 12 мин) легирование бором никелевого покрытия до 1 % обеспечивает сохранение

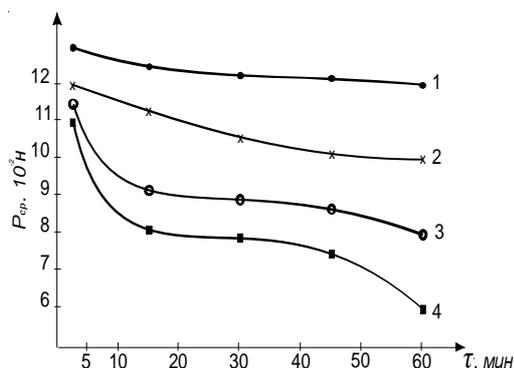


Рис. 3. Зависимость прочности микросоединений алюминиевой проволоки АК 09 ПМ с покрытием Ni B (0,87%) от времени отжига при различных температурах:

1. - 300°C ; 2. - 400°C ; 3. - 450°C ; 4. - 500°C
Режимы электролиза: $i_k 2 \text{ A/dm}^2$; $l 4 \text{ мкм}$.

Fig. 3. Dependence of durability of microconnections of aluminium wire АК 09 ПМ with Ni B (0,87%) coating on time heat treatment at various temperatures:

1. - 300°C ; 2. - 400°C ; 3. - 450°C ; 4. - 500°C
 $i_k 2 \text{ A/dm}^2$; $l 4 \text{ }\mu\text{m}$

способности данного покрытия к ультразвуковой сварке с Al-проводниками в необходимом температурном диапазоне работы.

Для определения концентрационного интервала бора в покрытии, обеспечивающего свариваемость с Al-проводником, исследовали влияние содержания бора на качество сварных соединений с последующим контролем характера разрушения соединений. Покрытие Ni-B наносили на 2 партии выводных рамок в стеклокерамических корпусах типа САА-14, САА-16 в количестве 50 образцов в каждой партии, содержание бора в сплаве варьировалось от 0,24 до 1 %.

Результаты исследований показали, что при содержании бора в сплаве 0,5 % смачиваемость выводов стеклоприпоем, т.е. качество наплавления выводных рамок, удовлетворительно, а облуживаемость припоем ПОС-61 со спиртоканифольным флюсом внешних выводов более 95 %. Контроль характера разрушения микросоединений по покрытиям, содержащим бор 0,5%, показал, что разрушения сварных соединений по зоне сварки не происходит.

При содержании бора в сплаве выше 1% качество наплавления выводных рамок ухудшается: отслоение выводов при разварке составляет 8,8 %, а при контроле прочности сварных соединений наблюдается 23,8 % разрушений в виде отслоений проволоки от покрытий. Окисления покрытия Ni-B на выводных рамках при температуре $460 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 12 мин не наблюдалось, что отвечает тре-

бованиям сборочных операций.

Результаты исследования зависимости свариваемости от содержания бора в покрытии согласуются с данными Оже-спектрального анализа [15].

Следует отметить, что пайка кристаллов к корпусам при изготовлении некоторых полупроводниковых ИЭТ проводится без флюса (в водороде или вакууме). Поэтому паяемость и свариваемость Ni-B покрытий в данных средах может отличаться от монтажа с использованием флюса.

Таким образом, на основании проведенных исследований определено, что для обеспечения качественной пайки кристаллов и автоматической приварки выводов к полупроводниковым изделиям, целесообразно использовать покрытие Ni-B с содержанием бора 0,4-0,8 % и толщиной слоя от 4 до 8 мкм.

Литература

1. Груев И.Д., Матвеев Н.И., Сергеева Н.Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры: Справочник. – М.: Радио и связь, 1988. – 304 с.
2. Звягинцева А.В., Фаличева А.И. Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т. 5, № 2. – С. 24.
3. Рогожин В.В., Грибанова Ю.Н., Флеров В.Н. Гальванотехника и обработка поверхности. – 2000. – Т. 8, № 3. – С. 29.
4. Пат.93036355 / 02 Россия. Электролит для электрохимического осаждения функциональных покрытий Ni-B. А.В. Звягинцева, А.И. Фаличева.
5. Звягинцева А.В., Фаличева А.И. Исследование процесса электроосаждения сплава Ni-B из сульфатных электролитов с добавкой декагидробората натрия. ВГТУ. – Воронеж, 1989. – 8 с. – Деп. В ВИНТИ, г. Москва 24.07.89, № 4945 – В89.
6. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронооптический анализ. М.: МИСИС. 1994. – 327 с.
7. Звягинцева А.В. Электроосаждение никелевых покрытий, легированных индием или бором. – Воронеж: Автореф. ... дис. к.т.н., – 1993. – 24 с.
8. Поветкин В.В., Ковенский И.М. Структура электролитических покрытий. – М.: Металлургия. 1989. – 136 с.
9. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. – 1978. – 392 с.
10. Емельянов В.А., Ланин В.Л., Кушнер Л.К., Хмыль А.А. Электронная техника. Сер. 7. Технология, организация производства и оборудование. – 1990. – Вып. 3. – С. 68.
11. Говард Г. Манко. Пайка и припой. – М.: Машиностроение, 1968. – 304 с.
12. Найдич Ю.В., Журавлёв В.С. Адгезия расплавов. – Киев: Наукова думка, 1974. 174 с.
13. Звягинцева А.В. Наука производству. ВГТУ, 2004. № 11. – С. 33.
14. Березина Н.Н., Воробьева О.В., Звягинцева А.В., Кравцова Ю.Г. Вестник ВГТУ, 2005. – Т. 1, № 7. – С.116.
15. Звягинцева А.В. В кн.: Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии. Кисловодск-Ставрополь: Сев.Кав.ГТУ, 2005. – С. 276.

**Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
Voronezh State Technical University, Russia**

Электроосаждение никелевых покрытий из сернокислых электролитов с окси- и дикарбоновыми кислотами

Спиридонов Б.А., Соколов Ю.В.

Исследована кинетика электроосаждения никеля из сульфатных растворов, содержащих в качестве буферных добавок некоторые окси- и дикарбоновые кислоты. Изучено влияние режимов электролиза и природы вводимых добавок на выход по току никеля, поляризацию при его выделении, качество покрытий и морфологию.

Electrodeposition of Nickel from Sulfate Baths with Oxy- and Dicarboxylic Acids

Spiridonov B.A., Sokolov Yu.V.

Effects of plating conditions on current efficiency and cathode polarization were studied at pH 2,3 and t 25°C in the Watt's bath containing buffers: oxy- and dicarboxylic acid.

Current efficiency was shown to increase with increasing current density from 1 to 5 A/dm² (Fig.1). Maximum current efficiency (62% at 5 A/dm²) was reached in the bath containing H₂Glyt and minimum one (11%) in the presence of H₂Tart. Semibright nickel deposits were obtained in solutions containing tartaric or succinic acid at 5 A/dm². Using potentiodynamic polarization curves kinetics of nickel deposition process was studied in sulfate solutions containing buffering additives and their effects on the position of the polarization curves was demonstrated (Fig.2). Nickel deposition proceeds with a lowest polarization in the

presence of H₂Clyt and with a highest one in the presence of H₂Cit. There was no direct relationship between the strength of complexes formed by Ni²⁺ and the deposition kinetics. Not only the complexes strength but also other factors, such as pH, buffering ability of the acids and their adsorption at the cathode, etc. are obviously influencing on the cathode polarization in nickel deposition process. Fine-grained deposits are formed at low current densities practically independently of the nature of the additives (Fig.3). At high current densities (5 A/dm²) appreciable differences in deposits structure are observed. Average grain size is increasing from 0,07 mm (a bath with glutaric acid) up to 0,3 mm (a bath with malonic acid) in the series H₂Clyt-H₂Succ-H₂Mal-H₃Cit-H₂Tart. Coatings obtained from solutions containing tartaric and citric acid demonstrate the growth of crystallites accompanied by the formation of clusters.

Известно, что с целью защиты стальных изделий от коррозии применяют никелевые гальванические покрытия [1], для осаждения которых разработано большое число электролитов [2]. Достаточно простыми по составу являются сернокислые электролиты, основным компонентом которых является сульфат никеля. Электроосаждение никеля всегда сопровождается выделением водорода, следствием чего является повышение рН_s катодного слоя, что влечет за собой образование гидроксида и основных соединений никеля, которые, включаясь в катодный осадок, изменяют структу-

ру покрытий и увеличивают их дефектность. Для стабилизации рН_s и получения никелевых покрытий с лучшими физико-химическими свойствами в электролиты никелирования вводят буферные добавки. Одной из них является борная кислота, которая входит в состав многих кислых электролитов [1,2]. Однако она не препятствует гидроксидообразованию при электролизе с высокой плотностью тока [3,4]. Очевидно, что необходим поиск более эффективных буферных добавок. Из литературных данных известно, что в качестве буферных добавок рекомендованы дикарбоновые кислоты, например,

янтарная [1,5–8] или оксидикарбоновые кислоты – винная и лимонная [9].

Физико-химические свойства гальванопокрытий (микротвердость, коррозионная стойкость, износостойкость и др.) зависят не только от состава электролитов, но и от условий проведения электролиза. Изменение катодной плотности тока, продолжительности электролиза, формы тока прежде всего влияет на фазовый состав и структуру покрытий.

Ранее проведенными исследованиями было подтверждено [10, 11], что качественные Ni-покрытия можно осаждать из сернокислых электролитов в присутствии буферных добавок – окси- и дикарбоновых кислот. Было установлено, что из числа дикарбоновых кислот (малоновой, янтарной и глутаровой) лучшее буферное действие оказывает глутаровая кислота, в присутствии которой в интервале pH 2,3–3,5 и комнатной температуре буферная емкость b 0,508 моль/л, а из оксидикарбоновых – лимонная кислота (b 1,728 моль/л). Наименьшие буферные свойства проявляет винная кислота (b 0,456 моль/л).

Цель настоящей работы – продолжить изучение влияния этих кислот на кинетику электроосаждения, выход по току и морфологию никелевых покрытий.

Исследования проводили в электролитах, содержащих 0,5 М $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,25 М NaCl и буферные добавки с концентрацией 0,5 М: малоновую (H_2Mal), глутаровую (H_2Glyt), винную (H_2Tart), янтарную (H_2Succ) и лимонную (H_3Cit) кислоты. Сравнительные исследования проводили в электролите с борной кислотой (30 г/л). Кислотность растворов (pH) регулировали добавлением H_2SO_4 или NaOH . Никель осаждали на медные образцы, анодами служили никелевые пластины. Выход по току никеля (ВТ никеля) определяли гравиметрическим методом с помощью медного кулонометра. Качество покрытий оценивали по внешнему виду с использованием микроскопа МИМ-7. Отражательную способность катодных осадков определяли на фотометре ФМ-58П.

Поляризационные измерения проводили потенциодинамическим методом (4 мВ/с) на потенциостате П-5827М, используя самопишущий потенциометр КСП. Электрод сравнения использовали хлоридсеребряный (ХСЭ), вспомогательный – из платины. Потенциалы приведены относительно ХСЭ. Структурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM-638LV в режиме вторичных электронов.

Установлено, что из сернокислого электролита зеркально-блестящие покрытия осаждаются в присутствии малоновой, глутаровой и лимонной кислот. Из электролитов с винной и янтарной кислотами никель осаждается полублестящий, а из

электролита с борной кислотой – матовый и в узком диапазоне i_k . При увеличении i_k от 1 до 5 А/дм² ВТ никеля возрастает в присутствии всех исследуемых буферных добавок, но при этом он заметно больше при выделении никеля из электролита с H_3BO_3 (рис.1, кр.1). Из электролита с H_2Glyt (кр.2) никель осаждается с выходом по току до 62 %, а из электролита с H_3Cit (рис.1, кр.6) с самым низким ВТ (32 %) при i_k 5 А/дм².

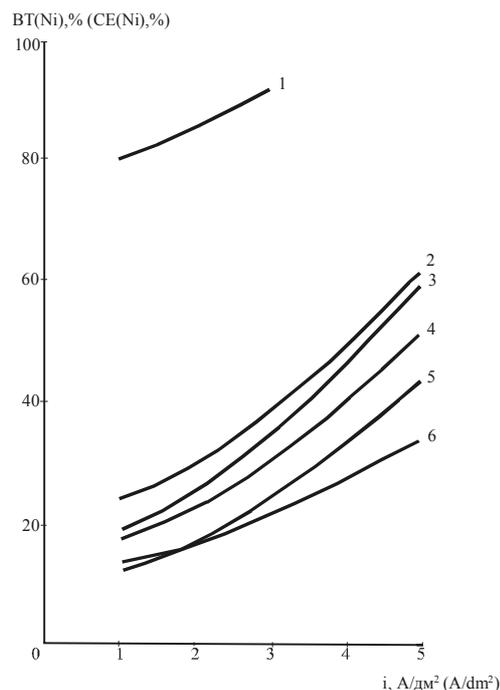


Рис. 1. Суммарные поляризационные кривые осаждения никеля и водорода из сернокислых электролитов (pH 2,3; 25°C), содержащих окси- и дикарбоновые кислоты: 1. – H_2Glyt ; 2. – H_2Succ ; 3. – H_2Mal ; 4. – H_2Tart ; 5. – H_3Cit .

Fig.2. Overall polarization curves Ni electrodeposition from Watts bath (pH 2,3; 25°C) with additives: 1. – H_2Glyt ; 2. – H_2Succ ; 3. – H_2Mal ; 4. – H_2Tart ; 5. – H_3Cit

Катодная поляризация при выделении никеля зависит от природы вводимых добавок (рис.2). С наибольшей поляризацией при плотностях тока до 2 А/дм² никель выделяется из растворов с H_2Tart (кр.4), а с наименьшей – с H_2Glyt (кр.1). Повышение поляризации при выделении никеля (при этих условиях) по отношению к буферным добавкам происходит в последовательности: $\text{H}_2\text{Glyt} < \text{H}_2\text{Succ} < \text{H}_2\text{Mal} < \text{H}_3\text{Cit} < \text{H}_2\text{Tart}$.

Можно было бы предположить, что одной из причин повышенной поляризации при выделении никеля является формирование более прочных комплексов, что подтверждается ранее проведенными

спектрофотометрическими исследованиями [10]. Было установлено, что спектр поглощения сульфата никеля (II) в видимой области представляет широкую интенсивную полосу, обусловленную образованием аквакомплексов $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$, т.е. внешнеорбитальных октаэдрических ионов ($4sp^3d^2$) [12]. При введении в раствор сульфата никеля (II) окси- и дикарбоновых кислот было обнаружено увеличение молярного коэффициента поглощения ϵ , связанное с вытеснением молекул воды кислотными остатками и образованием более прочных комплексов. Наибольшее повышение ϵ было установлено для растворов с оксидикарбоновыми кислотами – лимонной и винной. Обнаруженные изменения ϵ в спектрах обусловлены комплексобразованием никеля с исследуемыми кислотами, при этом устойчивость образующихся комплексов по отношению к лигандам находится в последовательности: $\text{Tart}^{2-} > \text{Cit}^{3-} > \text{Glyt}^{2-} > \text{Succ}^{2-} > \text{Mal}^{2-}$, что согласуется с литературными данными [13-15]. Например, при комнатной температуре Ni^{2+} образует с винной кислотой два комплекса (моно- и дигидро, $\lg K_{1,2} = 5,42$), а с лимонной кислотой – 4 комплекса. Для одного из них – моногидро, с лигандом $[(\text{CH}_2)\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})(\text{COO})_2]^{2-}$ $\lg K_1 = 3,30$ [13].

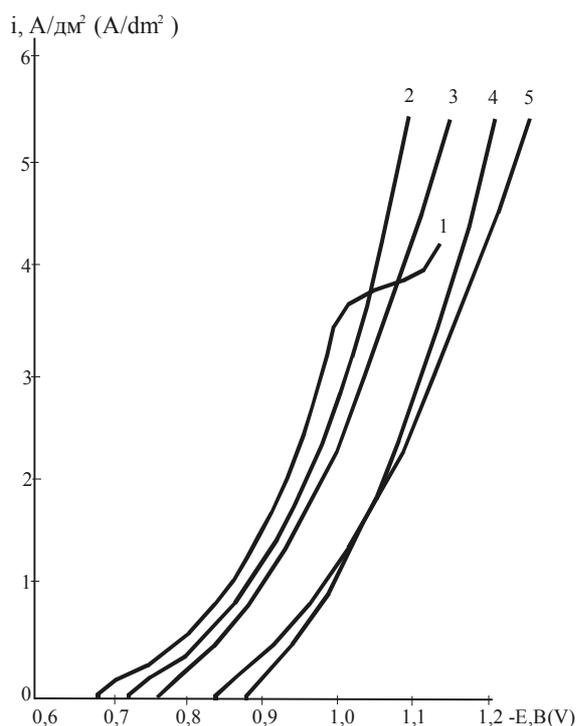


Рис.2. Зависимость выходов по току на выход по току никеля (ВТ) из сернокислых электролитов (рН 2,2; 25°C) с буферными добавками от плотности тока i_k .

1. – H_3BO_3 ; 2. – H_2Glyt ; 3. – H_2Succ ; 4. – H_2Mal ; 5. – H_2Tart ; 6. – H_3Cit ;

Fig.1. Ni C.E. vs C.D. Watts bath, pH 2,2; 25°C. Additives:

1. – H_3BO_3 ; 2. – H_2Glyt ; 3. – H_2Succ ; 4. – H_2Mal ; 5. – H_2Tart ; 6. – H_3Cit

Однако только прочностью комплексов объяснить поляризацию при выделении никеля вряд ли возможно. Это следует из сопоставления буферных свойств кислот и значений ϵ и констант нестойкости, а также расположения E, i – кривых никеля, полученных в исследуемых растворах. Например, более прочные комплексы никель образует с H_2Tart ($\lg K_{1,2} = 5,42$), чем с H_3Cit , однако при $i_k > 2 \text{ A/dm}^2$ никель разряжается с большей поляризацией ($\Delta E = 0,41 \text{ В}$, $i_k = 5 \text{ A/dm}^2$) из раствора с лимонной кислотой (рис.2, крив.5), а не с винной ($\Delta E = 0,32 \text{ В}$, кр.4). Можно предположить, что при низких i_k в кислой среде на катоде преимущественно разряжаются, например, положительно заряженные катионы $[\text{NiH}_2\text{Cit}]^+$ ($\lg K_1 = 1,75$), а не комплексы $[\text{NiHCit}]$ ($\lg K_1 = 3,3$) и $[\text{Ni Cit}]^+$ ($\lg K_1 = 5,4$)⁺. На расположение E, i_k – кривых оказывает влияние и более высокие буферные свойства H_3Cit . Увеличение плотности тока и связанное с этим повышение рН приводит в большей степени к формированию отрицательно заряженных цитратных комплексов никеля, образующихся в результате процесса депротонирования [16], что и является причиной повышения поляризации при выделении никеля.

Другим примером является особенность электроосаждения никеля из растворов с малоновой кислотой. Из сравнения констант образования комплексных ионов $[\text{Ni}(\text{HGlyt})]^+$, $[\text{Ni}(\text{HSucc})]^+$, $[\text{Ni}(\text{HMal})]^+$ менее устойчивым является последний комплекс, а разряжается он при более отрицательных потенциалах (рис.2, кр. 3), что можно, очевидно, объяснить более низкими буферными свойствами H_2Mal . При повышении рН от 2,3 до 4,0 E, i – кривые выделения никеля в присутствии H_2Mal смещаются в отрицательную область потенциалов в большей степени, чем в растворах с H_2Glyt и H_2Succ [10].

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что на поверхности Ni-покрытий, осажденных из электролитов с добавками дикарбоновых кислот, в сравнении с осадками, полученными из электролита без добавок при низких плотностях тока, формируются сплошные осадки с изометрически-зернистой структурой.

Наиболее заметные изменения в структуре никелевых покрытий наблюдаются при относительно высоких значениях плотности тока ($i_k = 5 \text{ A/dm}^2$). Мелкозернистые осадки никеля образуются из электролита с борной кислотой (рис.3а). Из электролита с H_2Glyt формируются зерна, имеющие округлую форму с размером 0,07 – 0,12 мкм (рис.3б). У никеля, осажденного из электролитов с H_2Succ (рис.3в) и H_2Mal (рис.3г), размер зерна возрастает до 0,25 – 0,3 мкм, а из электролита с винной кислотой наблюдается рост кристаллитов и их слияние в более крупные образования – кластеры (рис.3д). Аналогичная структура формируется и у никеля,

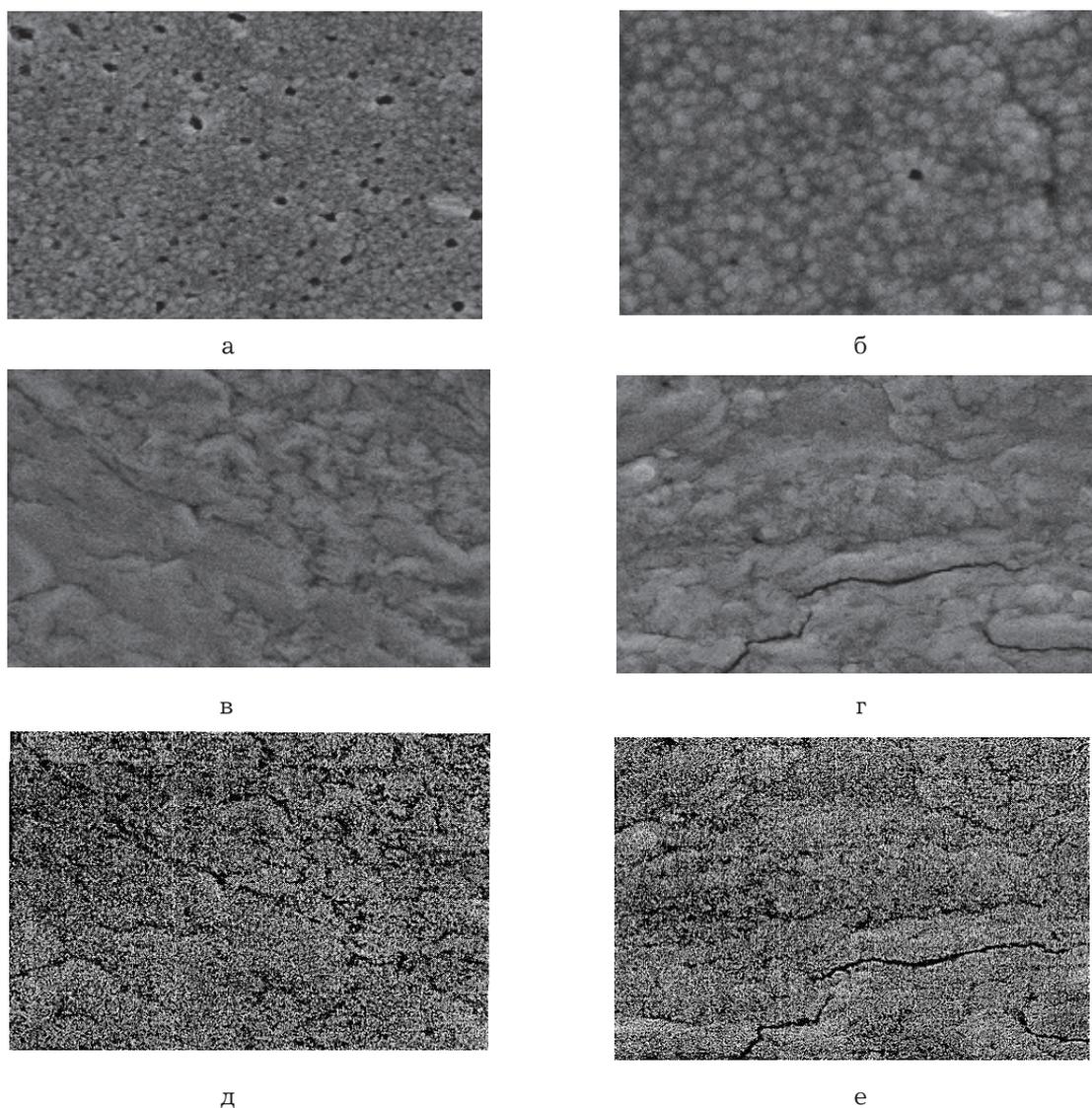


Рис.3. Морфология поверхности Ni покрытий (мкм), полученных из сернокислых электролитов с окси- и дикарбоновыми кислотами. Увеличение 10000

а. - H_3BO_3 ; б. - $H_2 Glyt$; в. - $H_2 Succ$; г. - $H_2 Mal$; д. - $H_2 Tart$; е. - $H_3 Cit$

Fig.3. Surface morphology of Ni-coatings obtained from Watts' bath containing next additives. Magnification 10000

а. - H_3BO_3 ; б. - $H_2 Glyt$; в. - $H_2 Succ$; г. - $H_2 Mal$; д. - $H_2 Tart$; е. - $H_3 Cit$

осажденного из электролита с лимонной кислотой, но при этом наблюдается появление микротрещин (рис.3е), что свидетельствует о возникновении больших внутренних напряжений в никелевых покрытиях. Наблюдаемые изменения структуры согласуются с повышением поляризации при выделении никеля. Подобная взаимосвязь между морфологией поверхности и поляризацией показана в [17].

На основании полученных данных можно заключить, что в соответствии с ранее развитыми представлениями об особенностях кинетики и механизма электроосаждения металлов из водных растворов комплексных соединений [18], прямая

зависимость между величинами констант нестойкости комплексов Ni^{2+} с лигандами окси- и дикарбоновых кислот не установлена. На кинетику электроосаждения никеля из растворов с исследуемыми кислотами оказывает влияние не только состав образующихся комплексов и их устойчивость, зависящая от рН и температуры, но и другие факторы, например, буферные свойства кислот.

Литература

1. Прикладная электрохимия. Под ред. Н.Т.Кудрявцева. М.: Химия. -1975. -552 с.
2. Гальванические покрытия в машиностро-

ении: Справочник. /Под ред. М.А.Шлугера. М.: Машиностроение. -1985. -Т.1. -240 с.

3. Журина А.И., Шойхет М.Г. Тр. Ленингр. политехн. ин-та. -1957. -№ 188. -С.173.

4. Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Пшилуски Я.Б. Тр. хим. техн. ин-та им. Д.И.Менделеева. 1963. - 64. -С.80.

5. Практикум по прикладной электрохимии: Учебное пособие для вузов. Под ред. Н.Т.Кудрявцева и П.М.Вячеславова. -Л.: Химия, -1980. -228 с.

6. Авт.свид. № 281986. Б.И. №29, 1970. Способ электролитического никелирования. Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Маркина В.В.

7. Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Марченков Ю.М. Электролит никелирования. Авт.свид. № 508564, Б.И. №13, 1976.

8. Кудрявцев Н.Т., Цупак Т.Е., Мехтиев М.А., Марченков Ю.М. Защита металлов. -1977. -13, №5. -С. 618.

9. Вайнер Я.В., Дасоян М.А. Технология электрохимических покрытий. -Л.: Машиностроение. -1972. -464 с.

10. Звягинцева А.В., Фаличева А.И., Спиридонов Б.А., Шалимов Ю.Н. Изв. вуз. Химия и хим. технолог. -1988. -31. № 12. -С. 91.

11. Спиридонов Б.А., Фаличева А.И. Журн.

прикл. химии. -2001. -74. № 2. -С.210.

12. Реми Г. Курс неорганической химии. -М.: Мир. -1974. Т.2. -309 с.

13. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. -1989. -448 с.

14. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. М.: Мир. -1980. -448 с.

15. Чарыков А.К., Осипов Н.Н. Карбониевые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе. Л.: Химия. -1991. -240 с.

16. Смоленцева Л.Г., Добренков И.Г. В кн.: Межвуз. сбор. науч. статей. Казань: Каз. хим. технолог. ин-т. -1980. -С.21.

17. Поветкин В.В., Ковенский И.М. Структура электролитических покрытий. М.: Металлургия. -1989. -136 с.

18. Бек Р.Ю. Изв. Сиб.отд. АН СССР, сер. хим.-1976. -№ 4. Вып. 2. -С. 118.

**Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
Voronezh State Technical University, Russia**

Цвет и спектры отражения хромовых покрытий, осажденных из шести- и трехвалентных электролитов

Квартальный А.В. *, Хафизова Р.А. **, Субботин К.А. **, Винокуров Е.Г. *

Проведено сравнительное изучение влияния природы электролита хромирования и условий электролиза на цветовые и спектральные характеристики хромовых покрытий, а также определены причины, вызывающие изменение цвета хромовых покрытий. Показана необходимость поиска и устранения причин, вызывающих повышенное количество пор и трещин у хромовых покрытий, получаемых из хлоридно-формиатного раствора.

Colour and Reflection Spectrum of Chromium Coating Obtained in Hexa- and Trivalent Baths

Quartalny A.V., Khafizova R.A., Subbotin K.A., Vinokurov E.G.

A comparative study of the effects of the type of chromium plating bath and plating conditions on the colour and spectral characteristics of chromium coatings was carried out and the causes responsible for a change in the colour of chromium coatings were determined. The colour of chromium coatings deposited from a chloride-formiate bath shows yellow-red shade which is less bright than the colour of a conventional chromium coating. At higher current den-

sities the colour of coatings deposited from both tri- and hexavalent baths is nearly similar. Specific colour characteristics of the coatings deposited from chloride-formiate baths are due to large number of defects, such as pores and cracks. Results of the present study show a need to eliminate the causes responsible for the formation of pores and cracks related with the use of chloride-formiate baths.

Введение

Защитно-декоративные хромовые покрытия являются финишными, что накладывает определенные требования к их внешнему виду, который определяется оптическими свойствами и оценивается, как правило, визуально. Однако зрение человека не обладает способностью количественного определения разницы цветов. В соответствии с международной колориметрической системой CIE L*a*b* [1] цвет исследуемого объекта описывается количественно тремя характеристиками, выражаемыми следующими условными единицами:

L* - яркость цвета (положительные значения L* соответствуют ярким тонам, а отрицательные - темным),

a* - координата красно-зеленого цвета (по-

ложительные значения a* указывают на наличие в цвете красных тонов, а отрицательные - зеленых),

b* - координата желто-синего цвета (положительные значения b* указывают на наличие в цвете желтых тонов, а отрицательные - синих).

Все количественные измерения цвета проводятся относительно эталонного образца - «белое тело», для которого L*, a*, b* равны нулю. Измерения также можно проводить и относительно некоторого образца, характеристики которого считаются стандартными. В этом случае измеряют ΔL^* , Δa^* , Δb^* , т.е. разницу количественных параметров цвета исследуемого и стандартного объекта. Цветовое различие (ΔE^*) двух образцов вычисляют по формуле:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Оптические свойства покрытий одним и тем же металлом зависят от морфологии поверхности, структуры покрытия и могут иметь различный цвет в зависимости от природы раствора, из которого наносили покрытия, и условий электролиза. При замене растворов хромирования на основе CrO_3 на растворы, содержащие соединения Cr(III) , цвет хромовых покрытий может различаться. Если покрытие, осажденное из растворов хромирования на основе соединений Cr(III) , имело бы небольшое отличие в цветовых характеристиках в сравнении с покрытием, осажденным из растворов хромирования на основе CrO_3 , то большинство потребителей не смогли бы отличить их друг от друга, а изготовители предпочли бы использовать растворы на основе соединений Cr(III) . В работе [2] сравнивали цветовые характеристики различных хромовых покрытий. Однако состав раствора на основе Cr(III) и влияние условий на цветовые характеристики покрытий в этой работе не приводятся.

Целью настоящей работы являлось сравнительное изучение влияния природы электролита хромирования и условий электролиза на цветовые характеристики и спектры отражения хромовых покрытий, а также выяснение причин, вызывающих изменение цвета хромовых покрытий.

Методика эксперимента

Хромовые покрытия толщиной 1–2 мкм осаждали из растворов Cr(VI) и Cr(III) . Cr(VI) – стандартный раствор хромирования, содержащий (в г/л): CrO_3 250 и H_2SO_4 2,5. Cr(III) – хлоридно-формиатный раствор (pH 2,5–2,7), содержащий (в г/л): $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 27–80, HCOOH 28–70, $\text{KBr} + \text{NH}_4\text{Cl}$ 200–300, H_3BO_3 50. Покрытия осаждали на медные полированные пластины, предварительно покрытые блестящим никелем (20 мкм, электролит типа Уоттса с добавками ЦКН), в ячейках без разделения катодного и анодного пространств (анод в Cr(VI) – свинец, в Cr(III) – графит). В растворе Cr(VI) покрытия осаждали при температуре 50–55 °С и плотности тока 50 А/дм², в растворе Cr(III) – при комнатной температуре, pH 2,5 и плотности тока 15 А/дм². При варьировании одного из факторов (pH или плотность тока) остальные поддерживались постоянными. Толщина хромовых покрытий составляла 1–2 мкм.

Спектры отражения образцов в области видимого света (длина волны λ) изменялась в интервале 0,4–0,7 мкм) снимали портативным спектрофотометром X-Rite SP62 со сферической геометрией измерения ($d/8^\circ$). Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения X-Rite Formulation MASTER III. Все расчеты проводили с включением составляющей блеска в условиях стандартного колориметрического освещения D65 (дневной свет) и стандартного колоримет-

рического наблюдения 10° (поле зрения 10°). Результаты были выведены в виде цветовых координат $L^*a^*b^*$ (CIELAB). В качестве образцов сравнения служили – белый эталон (керамический калибровочный стандарт X-Rite) и хромовое покрытие, полученное из стандартного раствора хромирования Cr(VI) .

Пористость хромовых покрытий до никеля определяли методом паст. В качестве индикаторной использовали пасту №6 на основе диметилглиоксима (ГОСТ 9.302-79). На поверхность покрытия волосяной кистью наносили индикаторную пасту, выдерживали 10 минут и затем оценивали пористость покрытия.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Результаты измерения цвета никелевых и хромовых покрытий, полученных в растворах Cr(VI) и Cr(III) , приведены на рис. 1. Яркость (L^*) никелевого, хромовых « Cr(VI) », « Cr(III) » – покрытий меньше, чем яркость белого эталона. По сравнению с покрытием Cr(VI) покрытия Cr(III) характеризуется меньшей яркостью и незначительным смещением цвета в желто-красную область. Несмотря на более темный оттенок покрытия Cr(III) , оно более близко по цвету к покрытию Cr(VI) и существенно отличается от никелевого покрытия. На цветовые характеристики покрытий оказывают влияние такие условия электролиза, как pH и плотность тока.

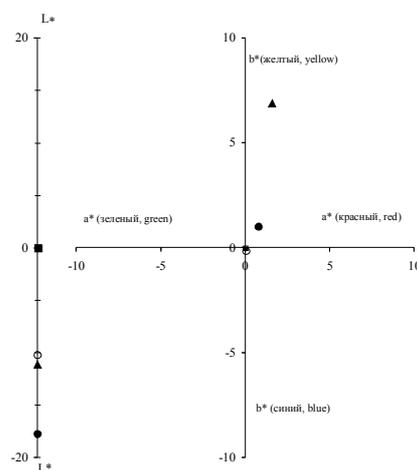


Рис. 1. Сравнительная диаграмма яркости (L^*) и цвета (a^* , b^*) никелевых, хромовых Cr(VI) и Cr(III) покрытий, осажденных соответственно из стандартного Cr(VI) и хлоридно-формиатного Cr(III) растворов хромирования: квадрат – белый эталон (White standart), треугольник – Ni, светлый круг – Cr(VI) , черный круг – Cr(III)

Fig. 1. The CIE Lab color chart of nickel coating and chromium coatings electroplated from standard and chloride-formiate bath

рН раствора. При увеличении рН раствора Cr(III) с 2,5 до 2,7 (i 15 А/дм²) яркость покрытия Cr(III) относительно Cr(VI) уменьшается с -6,89 до -7,56, то есть осаждаются более темные покрытия. Оттенок цвета при этом изменяется незначительно.

Плотность тока. Различия в цветовых характеристиках покрытий Cr(III) и Cr(VI) в наибольшей степени зависит от плотности тока, при которой они получены (рис. 2). С увеличением плотности тока уменьшается разница в яркости (ΔL^*) и цвете (ΔE^*) двух покрытий.

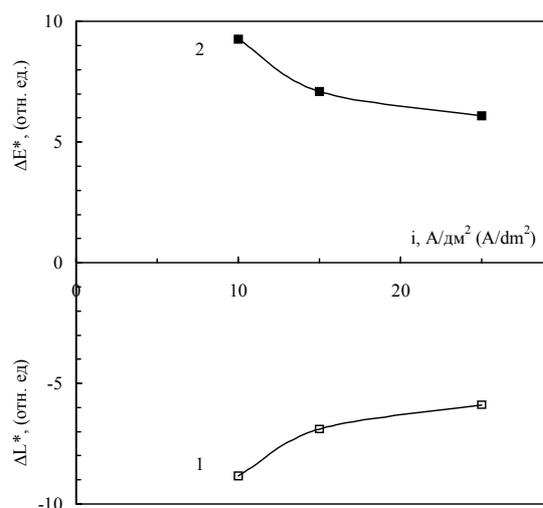


Рис. 2. Влияние плотности тока на разницу яркости (ΔL^*) (1) и цветовое различие (ΔE^*) (2) хромовых покрытий, электроосажденных из раствора Cr(III) (рН 2,5), относительно хромового покрытия (образец сравнения), полученного в растворе Cr(VI).

Fig.2. Effect of current density on colour of chromium coating electroplated from chloride-formiate bath compared with chromium coating electroplated from standard bath (1 - ΔL^* , difference of lightness, 2 - ΔE^* , colors's difference)

Причинами различия цветовых характеристик хромовых покрытий, полученных из разных электролитов, могут являться как включения примесей в состав покрытий, так и высокая пористость последних.

Зависимость цветовых характеристик хромовых покрытий от металлических примесей изучали на примере электроосаждения хрома из хлоридно-формиатного раствора хромирования, загрязненного ионами Pb^{2+} (0,15 ммоль/л). Введение в раствор ионов Pb^{2+} приводит к уменьшению яркости покрытия Cr(III) относительно Cr(VI) с -6,89 до -8,75, то есть к электроосаждению более темных

хромовых покрытий. Оттенок цвета при этом изменяется незначительно.

Анализ спектров отражения поверхности покрытий никелем и хромом (рис.3 а) показал, что для никеля максимум коэффициента отражения намечается при длине волны 0,67 мкм (кр.1). На спектре отражения покрытия Cr(VI) (кр.2) максимум наблюдается при длине волны 0,50 мкм (синезеленая область видимого света), а на спектре покрытия Cr(III) (кр.3) при этой длине волны имеется только перегиб кривой, в то время как максимум отражения намечается при 0,67 мкм (желто-красная область видимого света). При этой же длине волны достигается максимум коэффициента отражения для никелевого покрытия (кр.1). Хромовые покрытия, осажденные из раствора Cr(III) имеют меньший коэффициент отражения (кр.3), чем покрытия, осажденные из раствора Cr(VI) (кр.2).

Вместе с тем, несплошность хромового покрытия, наличие указанных дефектов может также вызывать более темный цвет покрытий за счет рассеивания на этих дефектах падающего света, особенно если его длина волны (0,4-0,7 мкм) соизмерима со средней толщиной покрытия (1 мкм) и размерами дефектов.

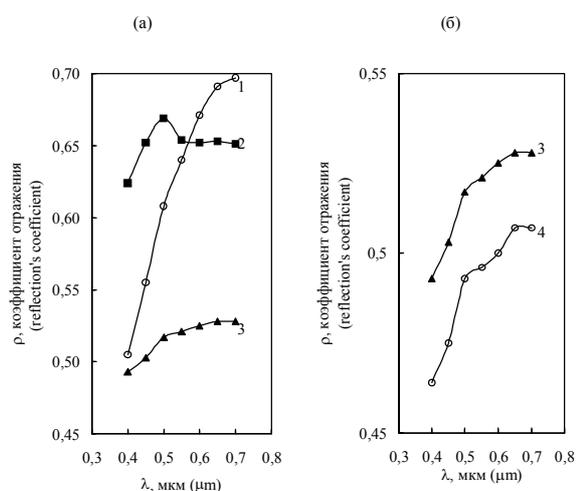


Рис.3. Спектры отражения поверхности образцов:

1. – никелевое покрытие; 2. – хромовое покрытие, осажденное из раствора Cr(VI); 3. – хромовое покрытие, осажденное из хлоридно-формиатного раствора Cr(III), 4. – хромовое покрытие, осажденное из хлоридно-формиатного раствора Cr(III) с добавкой Pb^{2+} (0,15 ммоль/л).

Fig.3. Spectral curve obtained from samples: 1 - nickel coating; 2 - chromium coating electroplated from standard bath; 3 - chromium coating electroplated from chloride-formiate bath; 4 - chromium coating electroplated from chloride-formiate bath containing Pb^{2+} ions

Спектры отражения хромового покрытия, осажденного из раствора Cr(III), не содержащего (кр. 3) и содержащего (кр. 4) ионы Pb²⁺ (0,15 ммоль/л), по своей форме мало отличаются друг от друга (рис.3, б). Однако покрытие, загрязненное свинцом, имеет на спектре отражения более ярко выраженную точку максимума при 0,67 мкм и перегиб при 0,50 мкм, а также меньшее значение коэффициента отражения по сравнению с чисто хромовым покрытием.

Приведенные выше результаты позволяют предположить, что сдвиг максимума спектра отражения хрома от 0,50 мкм (сине-зеленая область) до 0,67 мкм (желто-красная область) и, соответственно, отличие цвета Cr(III) от Cr(VI) обусловлено наложением цвета никеля на цвет хрома, вызывая у покрытий желтоватый оттенок. «Просвечивание» никеля возможно только при наличии у покрытий Cr(III) таких дефектов, как поры и трещины.

Для подтверждения данного предположения определяли пористость (визуально) хромовых покрытий до никеля. Покрытия, осажденные из раствора Cr(III), имеют значительно большую пористость (индикаторная паста окрашивается полностью в розовый цвет и подсчет отдельных пор невозможен), чем покрытия из раствора Cr(VI), которые практически не содержат пор, так как цвет пасты остается белым. При изучении поверхности покрытий (увеличение $\times 400$) установлено наличие большого количества трещин у покрытий Cr(III), в то время как у Cr(VI) они встречаются значительно реже. Обработка результатов наблюдений позволила установить, что количество микротрещин, пересекающих единичный отрезок (трещин/мкм), у Cr(VI) составляет 0,013, а у Cr(III) на порядок выше (0,12 - 0,14). «Просвечивание» никелевого подслоя через несплошности хромовых покрытий приводит и к изменению их цвета.

Вместе с тем, несплошность хромового покрытия, наличие указанных дефектов может также вызывать более темный цвет покрытий за счет рассеивания на этих дефектах падающего света, особенно если его длина волны (0,4-0,7 мкм) соизмерима со средней толщиной покрытия (1 мкм) и размерами дефектов.

Заключение

1. Цвет хромовых покрытий, осажденных из хлоридно-формиатного раствора, смещен в желто-красную область и обладает меньшей яркостью по сравнению с хромовым покрытием, осажденным из стандартного раствора хромирования.

2. Цветовые характеристики хромовых покрытий в наибольшей степени зависят от плотности тока, при которой они получены. Покрытия, осажденные из «трехвалентного» электролита при больших плотностях тока, меньше отличаются по

всем характеристикам цвета от покрытий, осажденных из «шестивалентного» электролита.

4. Наличие дефектов (поры, микротрещины) у хромовых покрытий, осажденных из хлоридно-формиатного раствора, является причиной меньшей яркости и смещения цвета в желто-красную область.

Результаты настоящей работы показали необходимость поиска и устранения причин, вызывающих повышенное количество пор и трещин у хромовых покрытий, получаемых из хлоридно-формиатного раствора.

Оборудование Компании «X-Rite», для проведения исследований, любезно предоставлено ООО «ТЕКСА».

Список литературы

1. <http://www.xrite.com./corporatehome.aspx>
2. Snyder D.L. The decorative colors of trivalent chromium deposits. // Proceeding AESF SUR/FIN® 2002. Chicago. 24 – 27 June, 2002. -P. 362.

** Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева; ** ООО «ТЕКСА», Москва, РФ*

'D.I.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia; ""TECSA"" Company, Moscow, Russia

ЕВРОПЕЙСКИЕ «ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ» ДИРЕКТИВЫ

В странах Европейского Союза (ЕС) уже действуют или в ближайшее время вступят в силу три директивы, касающиеся *ограничения применения вредных веществ*.

1. Директива 2000/53/ЕС: «Конец жизни транспортных средств» («End of Life Vehicle»).

Проект директивы, нацеленной на то, чтобы ограничить использование четырех основных тяжелых металлов (кадмия, свинца, ртути, шестивалентного хрома) в автомобилях, был предложен в 1997 году. Список утвержден парламентом ЕС в мае 2000 года и в сентябре 2000 года он стал директивой 2000/53/ЕС. Особенно жесткие требования в документе предъявляются к содержанию шестивалентного хрома. Эта директива допускает использование шестивалентного хрома только для защиты от коррозии и ограничивает его общее содержание до 2 г на машину. Для всех других целей использование шестивалентного хрома не допускается. Окончательно эта директива вступит в действие в июле 2007 года.

2. Директива 2002/95/ЕС: «Ограничение вредных веществ» («Restriction of Hazardous Substance»

Эта директива ограничивает содержание вредных веществ в электрических и электронных устройствах. К вредным веществам относятся: кадмий, ртуть, свинец, шестивалентный хром, PBB (полибромированные дифенилы), PBDE (эфир полибромированного дифенила). Согласно данной директиве, максимальная концентрация ртути, свинца, шестивалентного хрома, PBB и PBDE в гомогенных материалах не должна превышать 0,1 масс.%, содержание кадмия в гомогенных материалах не должно быть выше 0,01 масс.%. Термин «гомогенный» подразумевает однородность состава по всему образцу. Примерами «гомогенных материалов» являются индивидуальные типы пластиков, керамики, резины, покрытий. Примером «негомогенного материала» может служить электрический кабель, который состоит из металлической проволоки, окруженной неметаллическим изолирующим материалом, так как его можно механически разделить на отдельные материалы. В этом случае предельные значения директивы будут применяться индивидуально к каждому из материалов.

Устройства, которых касается директива, должны зависеть от электрического тока или электромагнитных полей. Это означает, что когда ток выключен, устройство не может выполнять свою

основную функцию. Если электроэнергия используется только для функций поддержки или контроля, то этот тип устройства не охватывается директивой. Примером таких продуктов являются: пьезоэлектрическая зажигалка, двигатель сгорания с зажиганием, пневматическое оружие, газовые плиты с электрическими часами, игрушки на батарейках, высоковольтные выключатели, медицинское оборудование, измерительное и контролирующее оборудование, машинные радио. Также из директивы исключено военное оборудование. Эта директива вступила в силу 1 июля 2006 года *и касается только устройств, выпущенных на рынок с 1 июля 2006 года.*

В Китайской и Корейской республиках также подготовлены аналогичные директивы, касающиеся тех же шести вредных веществ. В КНР она вступит в силу с 1 марта 2007 года, а в Корее с 1 июля 2007 года.

3. Директива 2002/96/ЕС: «Отходы электрического и электронного оборудования» («Waste Electrical and Electronic Equipment»

Цель этой директивы: предотвратить попадание в природу отходов электрического и электронного оборудования, а также стимулировать их повторное использование, переработку и другие формы восстановления этих отходов с тем, чтобы уменьшить их захоронение. Эта директива также создана для того, чтобы улучшить рабочую среду всех людей, вовлеченных в жизненный цикл электрического и электронного оборудования, то есть производителей, дистрибьюторов, потребителей и в особенности тех операторов, которые непосредственно принимают участие в обработке этих отходов.

Под термином «электронное и электрическое оборудование» подразумеваются приборы, для правильной работы которых необходим электрический ток или электромагнитные поля, а также приборы для создания, переноса и измерения тока и электромагнитных полей, разработанные для использования при напряжении, не превышающим 1 В для переменного тока и 1,5 В для постоянного тока. Электронное и электрическое оборудование, подпадающее под действие этой директивы: бытовые приборы, телекоммуникационное, осветительное, спортивное, медицинское оборудование, электрические и электронные инструменты (за исключением крупномасштабных стационарных промышленных инструментов), игрушки, контролируемые инструменты.

Эта директива вступила в силу с 31 декабря 2006.

Замена шестивалентного хрома

Шестивалентный хром входит в состав коррозионностойких, защитных конверсионных хроматных покрытий (пленок), которые наносят на многочисленные ответственные детали транспортных средств, таких, как крепежные детали, кронштейны, скобы, рычаги, элементы сцепления, подвески и т.д. Он также может быть обнаружен в полимерных пигментах, чернилах, в нержавеющей стали (Cr^{6+} выделяется в ходе литья, плавления, факельной резки), текстильных красителях (хроматы натрия и калия и бихроматы аммония и калия). Хроматы цинка и хрома являются канцерогенными веществами. Помимо канцерогенных свойств соединения шестивалентного хрома обладают очень высокой окислительной и коррозионной активностью. ПДК рабочей зоны для шестивалентного хрома составляет 5 мкг/м^3 .

Наиболее широко шестивалентный хром применяется в качестве коррозионно-защитного хроматного слоя на оцинкованных стальных поверхностях. Это влажные, студенистые пленки, высыхающие на поверхности. После механического повреждения, нарушения сплошности, появления трещин пленки проявляют способность к самозалечиванию, самовосстановлению, что делает их очень эффективными коррозионно-защитными покрытиями.

В автомобильной промышленности в среднем используется от 4 до 8, а иногда даже свыше 10 г шестивалентного хрома на один автомобиль. Каждый год в странах ЕЭС отработанные транспортные средства образуют от 8 до 9 миллионов тонн отходов.

В настоящее время из-за вступления в действие директив, ограничивающих применение шестивалентного хрома, наиболее остро встает проблема его замены. Было разработано большое количество вариантов для замены шестивалентного хрома, включающих *толстые цинк - органические*

покрытия, цинковые порошковые сплавы, составы на основе трехвалентного хрома и т.д. Коммерчески приемлемыми являются несколько заменителей на основе трехвалентного хрома. Министерство Обороны и ВМФ США разработали состав на основе трехвалентного хрома, названный ТСР. Этот уникальный процесс по своим показателям превосходит все обычные процессы на основе трехвалентного хрома. Он может быть применен на стали, покрытой алюминием, цинком, а также на других подложках. ТСР-растворы работают при комнатной температуре, они «экологичны» и удовлетворяют всем трем директивам ЕЭС. Из этих растворов получают более твердые и плотные пленки (по сравнению с обычным «трехвалентными» хроматными), по коррозионной стойкости сопоставимые или даже превышающие пленки, содержащие шестивалентный хром. Эти покрытия обладают электрической проводимостью и, что наиболее важно, не требуют применения дополнительного защитного верхнего слоя.

Существуют также другие заменители, вообще не содержащие хрома, но их применение ограничено вследствие более высокой цены, чем у обычных заменителей, содержащих трехвалентный хром, и небольшой палитры цветов.

Дополнительный материал по «трехвалентному» хроматированию можно прочитать в журнале [Гальванотехника и Обработка Поверхности](#) :

2002 год, №4, том X. «Пассивирование цинковых покрытий в растворах, не содержащих Cr(VI) ;

«Эффективная замена хроматных растворов пассивирования гальванических покрытий цинком и его сплавами».

2003 год, №2, том XI. «Бесхроматная пассивация цинковых покрытий».

2005 год, №2, том XIII. «Экологические, технологические и экономические аспекты замены шестивалентных растворов хроматирования (пассивирования)».

Комплексное решение экологических проблем участка кадмирования

Сироткин В.И., Кругликов С.С.

Для многократного уменьшения выноса ионов кадмия от участка кадмирования в ванны проточной промывки и далее в сточные воды цеха устанавливают «погружные электрохимические модули» с ионообменными мембранами (ПЭМ). Такие же модули используются в технологических растворах для извлечения накапливающихся в них ионов кадмия (ванны хроматирования и снятия кадмия). В качестве основных преимуществ применения ПЭМ следует указать на невысокие начальные эксплуатационные затраты, отсутствие потребности в дополнительных производственных площадях и простота эксплуатации.

Complete Solution of Environmental Problems for Cadmium Plating Lines

Sirotkin V.I., Kruglikov S.S.

Drastic reduction of cadmium ions input into waste water in plating shops and the amount of liquid and solid waste containing cadmium can be achieved by a combination of (1) the regeneration of all cadmium-containing process solutions and (2) by the removal of cadmium ions from reclaim tanks installed after all tanks with process solutions containing cadmium ions (Fig. 1). The regeneration and the removal of cadmium ions is carried out by means of membrane electrolysis – the migration of ions through the ion-exchange membranes and electrochemical reactions taking place at the electrodes. For example, cadmium is deposited at the cathode im-

mersed in the reclaim tank after the cadmium plating tank. For cyanide baths two reclaim tanks are used – each with an immersed membrane half-cell – so called “immersed electrochemical module” (Figs. 2, 3). The second tank is used also for the anodic oxidation and thus destruction of cyanide. Only one reclaim tank is used after acid plating solutions. Regeneration of chromate-based passivating and stripping solutions as well as the removal of cadmium ions from the corresponding reclaim tanks is made in the same way (Figs. 4& 5). Industrial experience have demonstrated successful removal of 90-99% cadmium ions from reclaim tanks and process solutions.

1. ВВЕДЕНИЕ

Кадмиевые покрытия находят применение в авиастроительной промышленности и судостроении, где их пока не удается заменить какими-либо иными, равноценными по техническим характеристикам. Традиционная технология кадмирования предусматривает размещение участка кадмирования в цехе со стандартной системой отвода сточных вод: общий коллектор кислотно-щелочных стоков, а при наличии ванн с хроматными и/или цианидными растворами – соответствующие индивидуальные коллекторы. Ввиду этого ионы кадмия могут поступать из соответствующих промывных ванн во все имеющиеся потоки, смешиваясь с промывными водами от других процессов. Это значительно осложняет выполнение требований ПДК

для ионов кадмия из-за относительно высокой растворимости гидроксида кадмия. Кроме того, при наличии в цехе технологических растворов, содержащих ионы аммония, традиционный реагентный метод вообще не может обеспечить очистку сточных вод от ионов кадмия из-за образования растворимых аммиакатных комплексов, устойчивых в щелочной среде.

Отработанные технологические растворы, содержащие ионы кадмия (растворы осветления, пассивации, снятия кадмиевых покрытий с подвесок и бракованных деталей), нельзя сливать в общий сток без предварительного удаления из них ионов кадмия. Таким образом, для нормальной эксплуатации участка кадмирования необходимо выполнить следующие условия:

1. Обеспечить такое снижение скорости поступления ионов кадмия от участка кадмирования в общий сток, чтобы после соединения с другими стоками их концентрация была ниже ПДК.

2. Ликвидировать периодический сброс на очистные сооружения технологических растворов, а в тех случаях, когда это невозможно - предварительно удалять из них ионы кадмия.

3. Сдаваемые в специализированные организации или вывозимые на полигоны гальваношламы не должны содержать соединений кадмия.

Решить первую задачу предлагалось путем создания системы замкнутого водооборота на участке кадмирования с помощью ионообменных установок. Однако при их эксплуатации неизбежно образование значительных количеств концентрированных жидких отходов (элюатов), содержащих ионы кадмия. Многоступенчатая каскадная промывка в сочетании с выпарным оборудованием позволяет решить эту задачу практически без образования каких-либо отходов, но потребует значительных затрат и дополнительных площадей.

Для предотвращения образования концент-

рированных жидких и твердых отходов, содержащих соединения кадмия (п.п. 2,3), необходимо сначала разработать и осуществить соответствующие технологические процессы, что потребует значительных затрат. Таким образом, ни ионный обмен, ни бессточная система промывки деталей не обеспечат решение всех поставленных задач (п.п. 1,2 и 3) без существенных материальных затрат. Ниже приводится их комплексное решение, которое основано на использовании процессов мембранного электролиза [1-4]. Оно позволяет решить все три задачи практически без привлечения дополнительных площадей и с затратами, в десятки-сотни раз меньшими, чем стоимость оснащения участка альтернативными системами, очищающими промывные воды, но не устраняющими образование концентрированных жидких и твердых кадмийсодержащих отходов.

2. Схема технологического процесса

Примерная схема участка кадмирования, включающая процессы мембранного электролиза, изображена на рис. 1.

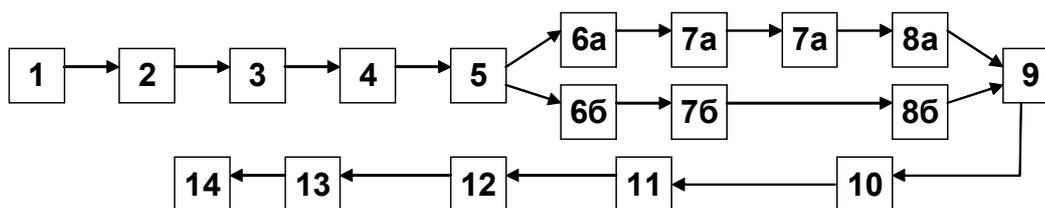


Рис. 1. Схема процесса кадмирования в цианидном и кислом электролитах; (а) и (б) – операции, относящиеся соответственно к цианидным и кислым электролитам кадмирования:

- 1 – монтаж деталей на подвески (загрузка в барабаны/колокола);
- 2 – обезжиривание;
- 3 – промывка (2-3 ступени);
- 4 – травление / активация;
- 5 – промывка (1-2 ступени);
- 6 – кадмирование: 6а – в цианидном электролите; 6б – в сульфатном или хлоридном электролите;
- 7а и 7б – ванны улавливания с погружным электрохимическим модулем (ПЭМ);
- 8а и 8б – промывка (1-2 ступени);
- 9 – ванна пассивации + ПЭМ;
- 10 – ванна улавливания + ПЭМ;
- 11 – промывка (1-2 ступени);
- 12 – демонтаж;
- 13 – снятие кадмия с подвесок и с бракованных деталей + ПЭМ;
- 14 – промывка в ванне улавливания + ПЭМ;
- 15 – промывка (1-2 ступени).

Fig. 1. Flow-sheet of cadmium plating process in cyanide (a) and acid (b) plating baths. Sequence of operations: 1. – loading on racks (into barrels); 2. – alkaline cleaning; 3. – rinsing (2-3 stages); 4. – pickling/activation; 5. – rinsing (1-2 stages); 6. – cadmium plating: 6a. – in a cyanide solution; 6 b. - in a sulfate or chloride solution; 7 a and 7 b. – reclaim tank with an immersed electrochemical module (IEM); 8 a and 8 b. – rinsing (1-2 stages); 9. – passivation tank with IEM; 10. – reclaim tank with IEM; 11. – rinsing (1-2 stages); 12. – disloading; 13. – stripping of cadmium from racks and rejects; 14. – reclaim tank with IEM; 15. – rinsing (1-2 stages).

Приведенная схема является лишь примерной и, в зависимости от конкретных условий, может существенно изменяться. Так, в некоторых случаях обработку в хроматных растворах проводят в две стадии – сначала осветление, а затем пассивация (с или без промежуточной промывки). Кроме того, в схеме не указаны операции сушки и предварительной промывки в горячей воде. Соответственно возрастёт и число ванн с ПЭМ. Далее, при небольшой производственной программе (как это зачастую и бывает с кадмиевыми покрытиями) нет необходимости использовать ванну улавливания с ПЭМ после обработки деталей в хроматных растворах и в ванне снятия кадмиевых покрытий. Следует подчеркнуть, что устранение из схемы операции снятия кадмиевых покрытий с подвесок (а заодно и с бракованных деталей) приведет к загрязнению раствора травления и последующей ванны промывки ионами кадмия. Удаление их из этих ванн – трудная задача и потребует больших дополнительных энергетических затрат.

3. ПЭМ и его функции

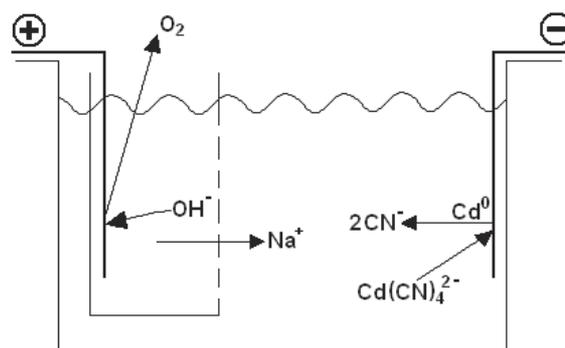
Схема на рис. 1 предусматривает работу ПЭМ в 7, 9, 10, 13 и 14 ваннах. Во всех случаях выполняемая им основная задача – это удаление ионов кадмия из технологического раствора или промывной воды. Удаляемые ионы кадмия разряжаются на катоде с образованием порошкообразного осадка металла, который периодически снимается с поверхности катода. Наряду с этим, использование ПЭМ позволяет регулировать состав раствора или промывной воды по другим компонентам и, в ряде случаев, также выполняет функции преграды для определенных видов ионов, устраняя их доступ к определенному электроду. Рассмотрим вышеперечисленные функции ПЭМ применительно к конкретным ваннам.

В первую ванну улавливания после кадмирования в цианидном электролите (7а) устанавливают катод и ПЭМ с катионитовой мембраной, с тем, чтобы преградить путь иона CN^- к аноду (рис.2).

При электролизе кадмий осаждается на катоде, а CN^- при этом в анодное пространство не попадает. Появление в анодном пространстве CN^- -ионов привело бы к их окислению на аноде, к уменьшению свободного цианида и выпадению из раствора нерастворимого $Cd(CN)_2$.

Во вторую ванну улавливания (7а) помещают ПЭМ с анионитовой мембраной и устанавливают 2 катода: один внутри ПЭМ, другой – в ванне улавливания (рис.3). Анод помещают в ванну улавливания

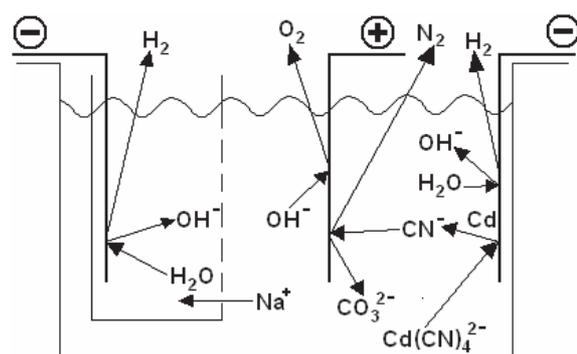
При электролизе на катоде, висящем непосредственно в ванне улавливания, осаждается кадмий. На аноде из нержавеющей стали окисляется (разрушается) цианид с образованием карбоната и



**Рис.2. ПЭМ в первой ванне улавливания после кадмирования в цианидном электролите.
Fig.2. IEM in a first reclaim tank after cadmium plating in a cyanide solution**

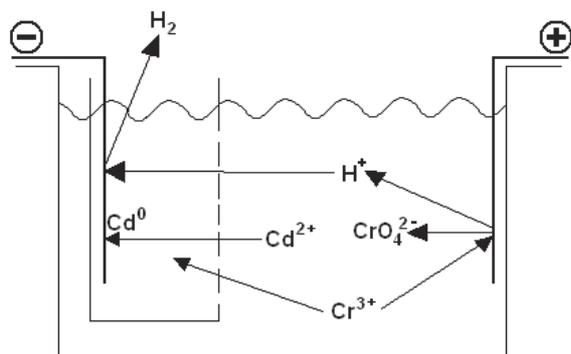
газообразного азота. Если использовать анод из графита или титана с оксидно-рутениевым покрытием, то в ванну улавливания можно добавить NaCl (10-40 г/л) для ускорения окисления цианид-иона. На другом катоде, висящем внутри ПЭМ, разряжается вода по реакции $2H_2O \rightarrow H_2 + 2OH^-$, что приводит к подщелачиванию католита. Следовательно второй катод внутри ПЭМ используется для регулирования (снижения) pH промывной воды и получения раствора щелочи, который периодически доливают в ПЭМ в первой ванне улавливания.

Как известно, при пассивации кадмия одновременно с образованием на покрытии хроматной пленки, кадмий растворяется. Для регенерации этого раствора в него устанавливают анод, ПЭМ с катио-



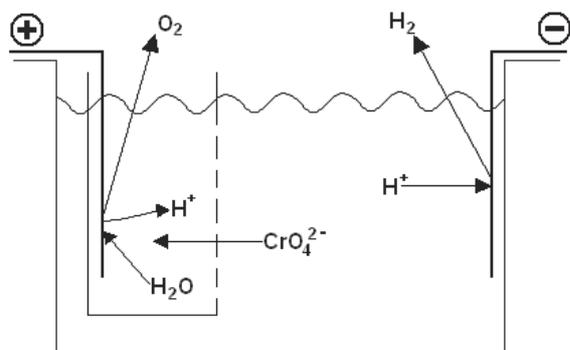
**Рис.3. ПЭМ во второй ванне улавливания после кадмирования в цианидном электролите.
Fig.3. IEM in a second reclaim tank after cadmium in a cyanide bath**

нообменной мембраной и катодом внутри (рис.4).



**Рис.4. ПЭМ в ванне пассивации (9).
Fig.4. IEM in a passivating tank**

Стравливаемые с поверхности деталей ионы кадмия через мембрану переходят в ПЭМ и разряжаются на катоде с образованием порошкообразного осадка. На аноде Cr^{3+} окисляется в хромат с одновременным подкислением раствора (небольшая часть ионов Cr^{3+} переходит в катодит). В результате этих процессов происходит регенерация хроматного раствора, устраняющая необходимость его периодической замены и одновременно многократно снижается вынос ионов кадмия из хроматного раствора в последующую ванну улавливания.



**Рис.5. ПЭМ в ванне улавливания (10) после пассивации.
Fig.5. IEM in a reclaim tank after passivation**

В ванну улавливания (10) после пассивации (рис.5) помещают катод и ПЭМ с анодом и анионообменной мембраной. Из промывной воды через анионитовую мембрану в ПЭМ переходят ионы хромата, накапливаются там и затем в виде раствора хромовой кислоты возвращаются в ванну 9. Остатки кадмия осаждаются на катоде в виде смеси труднорастворимых средних и основных хроматов. Для снятия кадмия с подвесок (ванна 13) и с

бракованных деталей используют раствор, содержащий смесь хромовой и серной кислот. Для удаления ионов кадмия и одновременно регенерации раствора (что позволяет отказаться от периодической замены) используют ПЭМ, который функционирует точно так же, как в ванне пассивации. На некоторых предприятиях используют раствор нитрата аммония, при применении которого также происходит удаление ионов кадмия из раствора. В этом случае ионы кадмия также осаждаются на катоде, находящемся внутри ПЭМ.

Ванна улавливания (14) после снятия кадмия с установленным внутри нее ПЭМ функционирует по той же схеме, что и ванна 10 (рис.5).

4. Опыт промышленной эксплуатации

Опыт продолжительной работы ПЭМ на нескольких участках кадмирования в течение ряда лет в основном относится к ваннам улавливания после операции нанесения кадмиевого покрытия, поскольку именно от этой операции поступает основное количество ионов кадмия, попадающих в стоки. Как известно, при прочих равных условиях занос ионов с деталями в промывные воды прямо пропорционален концентрации их в растворе, из которого выгружаются детали. В электролитах кадмирования концентрация его ионов обычно лежит в пределах 30-50 г/л. В растворах осветления-пассивации она обычно значительно ниже, что и объясняет их меньший вынос в ванну последующей промывки.

Обследование нескольких цехов показало, что при использовании ПЭМ'ов концентрацию кадмия в ванне улавливания после операции кадмирования удается поддерживать на низком уровне – вплоть до 30-50 мг/л, что означает снижение его выноса в ванну проточной промывки и из нее в сточные воды в 1000 раз. Иными словами, эффективность извлечения кадмия с помощью ПЭМ в данном случае достигает 99,9%.

Ввиду отсутствия количественных данных о содержании ионов кадмия в хроматных растворах в условиях реального производства, об успешной работе ПЭМ в них можно судить по косвенным данным – по наличию осадка кадмия на катоде внутри ПЭМ, а также по отсутствию претензий к предприятию со стороны органов, контролирующих состав сточных вод.

Аналогичные суждения имеются и в отношении растворов снятия кадмия – по информации, полученной от ряда предприятий, кадмий хорошо осаждается на катоде – соответственно эффективно извлекается из обоих вышеуказанных растворов.

Результаты многолетних лабораторных исследований показывают, что из всех исследованных

растворов удается извлечь более 90% содержащихся в них ионов кадмия, и поскольку с помощью ПЭМ растворы также регенерируются, необходимость их периодического сброса устраняется. Поэтому те остаточные количества кадмия, которые остаются в конкретном растворе, следует рассматривать лишь с точки зрения борьбы с их выносом из последующих ванн улавливания в ванны проточной промывки, а из них – в сточные воды цеха.

5. Выводы

1. Комплексное использование погружных электрохимических модулей (ПЭМ'ов) в ваннах улавливания участка кадмирования позволяет извлечь из них и вернуть в технологический процесс свыше 90% ионов кадмия, заносимых в них с деталями.

2. Регенерация с помощью погружных модулей технологических растворов, имеющих ограниченный срок службы, позволяет устранить необходимость их периодического сброса.

6. Литература

1. Тураев Д.Ю., Сироткин В.И., Зобкова И.Е., Кругликов С.С. Тез. докл. конф. «Успехи в химии и химической технологии», РХТУ им. Д.И.Менделеева, М., 2000. - 14, 5 - С. 37.

2. Сироткин В.И., Кругликов С.С., Бобылева Е.А., Тураев Д.Ю. «Гальванотехника и обработка поверхности», 2005. - 13, № 1- С. 44.

3. Сироткин В.И., Казакова К.В., Кругликов С.С. «Гальванотехника и обработка поверхности», 2005. - 13, № 3 - С. 33.

4. Kruglikov S.S., Sirotkin V.I., Kolotovkina N.S., Turaev D.Yu. Proc.AESF SUR/FIN' 2006. P. 484.

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

Ответы на вопросы читателей Answers to Readers Questions

Вопрос: В отрицательной рецензии на книгу Гамбурга Ю.Д. «Гальванические покрытия. Справочник по применению», опубликованной в этом журнале №3 2006 г. автор, в частности, критикуется за то, что не объясняет, как загружать детали в ванну под током. Расскажите, как это можно сделать на практике.

Ответ: Загрузка деталей «под током» в ванны гальванопокрытия.

В гальванотехнике при нанесении покрытий в некоторых случаях необходимо загружать детали в ванну покрытия под катодным потенциалом («под током»). В этом случае ток подводится к подвеске с деталями с помощью гибкого провода на тот период времени, когда детали начали погружаться в рабочий раствор, но штанга с подвеской ещё не коснулась опоры катодной шины, подключенной к выпрямителю. Такая необходимость возникает, в частности, при нанесении покрытий на металлическую основу, склонную к пассивации, например, при покрытии металлов группы железа. (Явление пассивации металлов подробно освещено в различной научно-технической литературе и в монографиях, посвященных изучению поверхностных процессов коррозии металлов.)

Обычно покрываемые детали непосредственно перед нанесением покрытия подвергаются операции «активация поверхности». Активация обеспечивает прочность сцепления наносимого металла с металлом основы.

Для активации достаточно кратковременное погружение деталей в слабые растворы соляной или серной кислоты.

Однако, в многопозиционных ваннах может наступить пассивация покрываемого металла непосредственно в ванне покрытия при кратковременном нахождении деталей без тока во время погружения и извлечения из ванны подвесок с деталями, или при случайном прерывании тока в процессе осаждения покрытия. В позициях «загрузка-выгрузка» детали попадают в зону действия электрических полей от уже загруженных подвесок и находящихся под напряжением и током от основного выпрямителя. Это приводит к возникновению биполярного эффекта, при котором на

участках деталей, обращенных к аноду, возникает катодный потенциал. Соответственно участки деталей, обращенные к катоду (к ранее загруженным деталям), поляризуются анодно. Анодная поляризация может привести к локальной пассивации покрываемой поверхности и, как следствие, к последующему шелушению, непркрытию или даже к отслоению нанесенного покрытия.

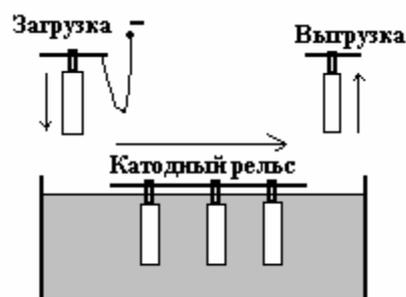


Рис. Схема многопозиционной ванны покрытия

Для компенсации биполярного эффекта подвески с деталями в позициях «загрузка-выгрузка» необходимо поляризовать катодно от вспомогательного выпрямителя, например, с помощью гибкого токопровода (см. рис.). Гибкий провод подсоединяется к участку катодной шины, перемещаемой «вверх-вниз» в позициях «загрузка-выгрузка». Анодный провод от вспомогательного выпрямителя подключают к общей анодной шине ванны. В процессе погружения подвесок в электролит детали находятся под небольшим катодным током от вспомогательного выпрямителя.

После полного опускания подвесок с деталями в электролит, подвижный участок катодной шины замыкается на стационарный участок шины, запитанной от основного выпрямителя. В последующий момент все рычаги сдвигаются на один шаг, освобождая место для загрузки следующих подвесок. В конце ванны, соответственно, подвески синхронно извлекаются из ванны и перемещаются в позицию ванны промывки.

Величина поляризующего тока подбирается экспериментально в зависимости от вида покрытия и составляет обычно 10-50% от рабочего тока на подвеску.

Приведём пример использования техники «загрузки под током», характерной для нанесения многослойного декоративного никель-хромового покрытия в одной установке:

- После нанесения блестящего никелевого покрытия во избежание пассивирования, подвеска с деталями должна извлекаться из ванны под катодным током. В противном случае при последующем хромировании может иметь место локальное «непокрытие» и шелушение хромового покрытия;

- Также поступают, когда никель наносят последовательно в два или три слоя из ванн различного состава. Перегрузка деталей из ванны в ванну должна производиться аналогичным способом;

- Погружение никелированных деталей в ванну хромирования также должно производиться под поляризующим током. При этом, если поляризующий ток недостаточен для компенсации биполярного эффекта, возможно «непокрытие» деталей. С другой стороны, избыточный ток может привести к «подгару» хрома на нижней кромке деталей, которая первой касается электролита и слоя защитной пены, применяемой обычно для уменьшения вредных выделений в атмосферу при хромировании. Оптимальная величина поляризации (тока) подбирается опытным путем.

В других случаях, например, при хромировании медных или латунных деталей при опускании их в электролит хромирования возникает опасность подтравливания, растворения меди и попадания в хромовый электролит вредных ионов меди. Для предотвращения возможности подтравливания и появления в электролите ионов меди необходимо создать такие условия, при которых покрываемые медные изделия уже при первоначальном контакте с электролитом находились под током.

Примером может служить хромирование цилиндрических валов с медным покрытием, применяемых в глубокой печати. Процесс осуществляется следующим образом. Валы монтируются в ванне, не заполненной электролитом. Затем включается программа, по которой электролит в течение 1,5 мин. заполняет ванну. При этом на ванну подается минимальное напряжение (<5В) для предотвращения травления хромовым электролитом тщательно отполированных медных валов. После заполнения ванны электролитом напряжение повышается до необходимого значения. Как правило, процесс хромирования валов для глубокой печати ведется в стандартном электролите при 50 - 55°C и плотности тока 45 - 50 А/дм². Толщина хромового

покрытия составляет 6-8 мкм.

В качестве другого примера, показывающего пути предотвращения подтравливания, можно привести особенности технологии хромирования, применяемой в полиграфии, где хромовые покрытия наносят на медь для придания покрываемым изделиям большей твердости. В офсетной печати на стальные пластины, покрытые слоем меди, обычно наносят хромовое покрытие толщиной 1 мкм. Медненные пластины погружают в электролит хромирования под минимальным напряжением, которое после полного погружения пластин повышается до необходимого значения. Хромирование ведут в электролите стандартного состава при температуре 38 - 40°C и плотности тока 10 - 12 А/дм².

В.В. Окулов, Л.Н. Солодкова

Вопрос: Очень часто встречаются понятия «кроющая способность» и «рассеивающая способность». Объясните, пожалуйста, что это такое, и в чем разница этих терминов?

Ответ: Оба термина «рассеивающая» и «кроющая» способности относятся к свойствам электролитов. Поэтому говорят, электролит обладает хорошей или плохой рассеивающей или кроющей способностью. Еще раз подчеркнем, что оба термина характеризуют особенности, свойства конкретного электролита. Так, например, все цианидные электролиты обладают хорошей рассеивающей способностью, а все электролиты никелирования и хромирования обладают плохой рассеивающей способностью.

Рассеивающую способность можно измерить и выразить в процентах. В свою очередь, кроющую способность измерить нельзя, это качественная характеристика электролитов. Подробно о рассеивающей способности мы напишем в следующем номере журнала. Здесь коротко остановимся только на кроющей способности электролита.

Кроющая способность электролита характеризуется минимальной плотностью тока, при которой начинается электроосаждение металла. Чем меньше плотность тока, при которой начинается электроосаждение металла из данного электролита, тем лучше его кроющая способность. И наоборот, чем при большей плотности тока начинается процесс электроосаждения, тем хуже кроющая способность электролита.

Все это можно пояснить на следующем примере. Предположим, что покрывается изделие в виде стакана и по техническим условиям необходимо, чтобы «стакан» прокрылся внутри без учета толщины покрытия. Поскольку в углубленные участки покрываемой поверхности проникает всегда меньше силовых линий (линий тока), то на таких участках будет очень низкая плотность тока, значительно ниже, чем на остальной покрываемой поверхности. Следовательно прокрываться такие участки будут только в тех электролитах, в которых металл может осаждаться при низких плотностях тока, т.е. в электролитах, которые обладают хорошей кроющей способностью. Если же металл в каком-то электролите начинает осаждаться при достаточно высоких плотностях тока, то из-за низкой кроющей способности этого электролита внутри «стакана» не будет достигнута плотность тока, при которой там начнет осаждаться покрытие.

Именно поэтому в гальванотехнике довольно часто рекомендуют начинать электролиз с кратковременного «толчка» тока. Иными словами в начальный период плотность тока должна быть в 2-

3 раза выше рабочей (номинальной). Поскольку при этом плотность тока будет в 2-3 раза выше в любой точке покрываемой поверхности, следовательно, и в углубленных участках может достичь такого значения тока, при котором начнёт осаждаться металл.

Классический пример электролита с плохой кроющей способностью - электролит хромирования. Как известно, хром из «шестивалентных» электролитов начинает осаждаться при относительно высоких плотностях тока. Следовательно у электролитов хромирования плохая не только рассеивающая, но и кроющая способность.

Между кроющей и рассеивающей способностями прямой связи нет.

Кудрявцев В.Н.

Кругликов С.С.

Question: Explain please the difference between “throwing power” and “covering power”.

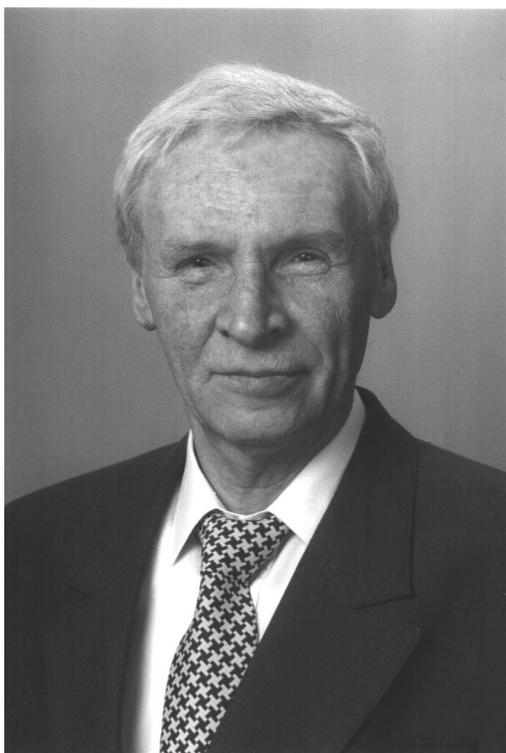
Answer: Both terms express certain properties of plating baths. Usually plating baths are characterized by “good” or “bad” throwing or covering power. For example, all cyanide baths have good and all nickel or chromium baths have bad throwing power. Throwing power can be measured and expressed in per cent, however, covering power is a qualitative characteristic of plating solutions and is not measured in a quantitative manner. Throwing power will be treated in more detail in the next issue of the Journal. Here only covering power will be considered.

Covering power is characterized by a minimum value of current density at which metal deposition starts. The lower is this current density, the better is covering power of a given plating solution, and vice versa. The following example illustrates these considerations. Let us consider a particular case - deposition of a metal coating on the surface of cylinder. Local current density on the inner surface will always be smaller than on the outer one. Therefore the coating will be formed inside the cylinder, if metal deposition takes place at lowest current densities, i.e. if the covering power is good. In the other case metal coating will not be formed at all on the inner surface, since there is certain finite current density at which deposition starts. Thus such a bath has bad covering power.

An example of a bath with both bad throwing and covering power are conventional chromium plating baths based on chromic acid: metal is deposited only at relatively high current densities and throwing power is a negative one.

Kudryavtsev V.N.

Kruglikov S.S.



Константин Иванович Тихонов

(1.06.1939 – 24.12.2006)

24 декабря 2006 г. на 68-м году жизни скончался заведующий кафедрой технологии электрохимических производств Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) доктор химических наук, профессор Константин Иванович Тихонов. Безвременно ушел из жизни видный специалист в области теоретической и прикладной электрохимии, человек большого ума и редкой скромности.

Все свою сознательную жизнь Константин Иванович связал с Ленинградским технологическим институтом, ныне – СПбГТИ (ТУ). блестяще окончив в 1968 г. кафедру технологии электрохимических производств ЛТИ и затем аспирантуру под руководством проф. Н.П. Федотьева и проф. А.Л. Ротиняна, Константин Иванович прошел путь от ассистента до заведующего кафедрой, которой он руководил с 1988 г. до последнего дня жизни.

Профессор К.И. Тихонов был крупным ученым-электрохимиком. Он одним из первых в нашей стране приступил к фундаментальному исследованию кинетики электрохимических процессов разряд-ионизации металлов и неметаллических соединений в апротонных растворителях. Полученные результаты имели прямое отношение к созданию литиевых химических источников тока, к разработке технологий электроосаждения металлов, включая алюминий, из органических растворителей. Он проявил научный интерес к вопросам экологии в прикладной электрохимии. Работы после-

дних лет связаны с изучением особенностей литий-ионных вторичных источников тока.

Он – автор ряда книг и брошюр по теоретической и прикладной электрохимии, среди которых выделяется «Теоретическая электрохимия» в соавторстве с А.Л. Ротиняном и И.А. Шошиной (Л.: Химия, 1981) и «Электрохимические и химические покрытия» в соавторстве с С.Я. Грилихесом (Л.: Химия, 1990). Им опубликовано более 200 статей и тезисов докладов, получено 14 авторских свидетельств. Он активный участник многочисленных научных конференций в различных городах страны и за рубежом, зам. председателя специализированного Ученого Совета СПбГ технологического института и член специализированных Ученых Советов в СПб государственном университете и ОАО «НИАИ-Источник».

Много сил и душевной энергии отдавал Константин Иванович своим сотрудникам и аспирантам. Лекционные курсы по теоретической электрохимии и по методам электрохимических исследований вспоминают многочисленные выпускники-электрохимики кафедры.

Профессор К.И. Тихонов прожил яркую творческую жизнь, далеко не исчерпав свой научный потенциал ученого-электрохимика. Память о большом ученом и обаятельном, добром человеке навсегда сохранится в сердцах его коллег и учеников.

Кафедра электрохимии СПбГТИ (ТУ)

НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКИЙ СЕМИНАР «КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ И АНТИКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА»

4-6 декабря 2006г. состоялся научно-практический семинар «Коррозия металлов и антикоррозионная защита», организованный Российским и Московским химическими обществами, Российским химико-технологическим Университетом им. Д.И. Менделеева, НИИ Лакокрасочных покрытий с ОМЗ «Виктория» (г. Хотьково), журналами «Гальванотехника и обработка поверхности» и «Промышленная окраска».

В семинаре приняли участие более 70 человек, представляющие организации из 27 городов России и Беларуси: Москвы, Санкт-Петербурга, Пскова, Пензы, Екатеринбурга, Нижнего Новгорода, Ярославля, Челябинска, Красноярска, Рыбинска, Старого Оскола и др.

Тематика семинара касалась защиты металлов от коррозии, в основном путем применения гальванических и лакокрасочных покрытий.

С докладом выступили специалисты ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, РХТУ им. Д.И. Менделеева, УНТЦ филиал ФГУП «ВИАМ», Нижегородского архитектурно-строительного университета (г. Нижний Новгород), ОАО НИИ ЛКП с ОМЗ «Виктория» (г. Хотьково), ООО НИИХИММАШ, ОАО НПФ «Спектр ЛК», НПО «Рокор», ООО «Эвима-М», ООО «Лакма-Колор», ООО «Фирма «ФЕАС», ЗАО «БМТ» (г. Владимир), ООО «Сонис», ООО НТК «Процесс», ГКНПЦ им. М.В. Хруничева.

Доклад Е.В. Аверина, Смирнова К.Н., Харламова В.И., Григорян Н.С., Ваграмяна Т.А. (РХТУ им. Д.И. Менделеева) был посвящен исследованию и разработке нового метилсульфонового электролита оловянирования. Было показано, что метилсульфоновый электролит имеет ряд преимуществ по сравнению с сернокислым, основным из которых является намного большая стабильность.

В докладе Матвеева Д.В., Подтяжкина М.С., Кузнецова В.В. (РХТУ им. Д.И. Менделеева) была приведена информация о коррозионно-электрохимических свойствах осадков хром-молибден, полученных из электролита на основе сульфата хрома (III). Введение молибдена в состав электролитических осадков хрома существенно повышает их коррозионную стойкость в хлорид-содержащих средах.

О возможности электроосаждения сплава Ni-Mo из электролитов на основе соединений, содержащих не только шести-, но и пентавалентный молибден, было доложено в докладе Морозовой Н.В., Павлова М.Р., Кудрявцева В.Н. (РХТУ им. Д.И. Менделеева). Авторы показали, что замена шестивалентного молибдена на молибденовую синь в аммиачно-цитратных электролитах с высоким содержанием аммония делает возможным осаждение компактных равномерных осадков сплава удовлетворительного качества с высоким выходом по току.

О получении «кластерных» никелевых покрытий и никельсодержащих гальванических сплавов при стационарных и нестационарных токовых режимах осаждения рассказал Б.П. Налетов (соавторы: Нагаева Л.В., Ильин В.А., Семенычев В.В.), УНТЦ филиал ФГУП «ВИАМ», г. Ульяновск. Были получены никелевые покрытия с твердостью до 7350 МПа и пористостью на 1-2 порядка меньше пористости покрытий, полученных из электролитов Уоттса. «Кластерное» покрытие Ni-Co по основным характеристикам микротвердости и износостойкости соответствует обычному хрому, при этом коррозионная стойкость первого значительно выше. Покрытия Zn-Ni с нанопорошком SiC обладают значительно большей коррозионной стойкостью, чем цинковые покрытия. В другом сообщении Б.П. Налетова (соавторы Тюрников Е.В., Ильин В.А., Семенычев В.В.) было подчеркнуто, что в хромовых покрытиях, полученных из электролитов, содержащих нанопорошки Al_2O_3 , не было обнаружено даже следов этих порошков. Несмотря на это, «кластерные» хромовые покрытия обладают значительно большей твердостью и меньшей пористостью, что может быть связано с изменением структуры хромовых покрытий.

В докладе Н.А. Овечко, Харламовой Н.А., Волкова А.Е. (ООО НТК «Процесс», Санкт-Петербург) было подчеркнуто, что для создания экономически эффективного гальванического производства необходимо одновременно учитывать все факторы, влияющие на себестоимость готовой продукции, то есть рассматривать гальванику как единый экономический, производственный, технологический, энергетический, экологический и эргономический комплекс.

Н.Г. Ануфриев с А.А. Марасановой (ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина), сообщили и об опыте применения цинкнаполненных грунтовок, сочетающих протекторную защиту Zn и барьерное действие традиционных ЛКМ. Грунтовки обеспечивают долговременную антикоррозионную защиту стали в водной среде, почве, атмосферных условиях и нашли применение в строительстве, кораблестроении, метростроении.

Сообщение О.С. Гиринова, А.А. Мячиной, Н.С. Григорян, Н.Г. Ануфриева, А.А. Марасановой, Е.Ф. - Акимовой, В.И. Харламова, Т.А. Ваграмяна (РХТУ им. Д.И. Менделеева, ОАО НИИЛКП с ОМЗ «Виктория») касалось контроля коррозионных свойств фосфатных Пк (КФ-7, КФ-8) с применением универсального корро-

зиметра «Эксперт 004». Подтверждено, что кристаллические фосфатные слои обладают лучшими коррозионными свойствами, чем аморфные. Хроматная пассивация приводит к увеличению защитной способности кристаллических фосфатных Пк в отличие от аморфных. Показана возможность прогнозирования однородной (равномерной) и неравномерной (питтинговой) коррозии.

Доклад О.С. Гиринова, Д.В. Мазуровой, Н.Г. Григорян, А.А. Абрашова, Е.Ф. Акимовой, В.Н. Харламова, Т.А. Ваграмяна (ОАО НИИЛКП с ОМЗ «Виктория», РХТУ им. Д.И. Менделеева) содержал данные о сухой композиции для нанесения аморфных слоев под лакоокрасочными Пк, которая готовится путем смешивания компонента, содержащего солеобразующий ион PO_4^{3-} , ускоритель, органическую кислоту, ПАВ и белую сажу. Установлено, что фосфатные слои, полученные из растворов указанных сухих композиций при температуре $45^\circ C$, не уступают фосфатным слоям, полученным из растворов, приготовленным из жидких концентратов.

Кузнецов Ю.И. (ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина) представил целую серию ингибиторов коррозии (ИК) известной марки «ИФХАН», которые применяются в металлургии, машиностроении, при металлообработке, в химической, нефте- и газодобывающей промышленности, в строительстве и др. отраслях народного хозяйства.

Кислотные растворы травления «ТРАВИВЕК» были представлены Б.М. Байзульдиным (ООО «Сонис»). Ионы металлов и органические загрязнения, благодаря каталитическим реакциям, иницируемым «ТРАВИВЕКОМ», включаются в состав нерастворимой в широком диапазоне pH фазы, которая выводится из ванны путем непрерывной прокачки раствора через подключаемое к ванне фильтровальное устройство и удерживается в нем в виде шлама.

О расширении возможности применения коррозиметра «Эксперт 004» говорилось в докладе Н.Г. Ануфриева и А.А. Марасановой (ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина). С помощью коррозиметра можно определять потенциал коррозии металлов, сплавов и покрытий в жидких средах, параметров процессов травления металлов, оценивать протекторное действие металлов и покрытий. Прибор может быть использован для оценки коррозионной стойкости анодных, оксидных, хроматных и фосфатных покрытий не только в лабораториях, но и в производственных условиях.

С.С. Кругликов (РХТУ им. Д.И. Менделеева) рассказал об основных направлениях использования погружных электрохимических модулей, таких как регенерация технологических растворов, имеющих ограниченный срок службы в нормальных условиях эксплуатации, утилизация отработанных растворов, а также удаление из промывной воды в ванне улавливания ценных и/или токсичных компонентов технологических растворов. Конкретный пример использования таких модулей для очистки электролита хромирования от ионов железа и других металлов приведен в докладе С.С. Кругликова, К.В. Казаковой и Н.С. Колотовкиной.

В сообщении В.Ф. Павловой, Поворова А.А., Шиненковой Н.А., Начаева И.И., Коломийцевой О.Н. (ЗАО «БМТ», г. Владимир) обсуждалась проблема обезвреживания производственных сточных вод гальванических цехов и участков травления. Авторы показали, что наиболее перспективный путь решения проблемы экологически безопасного производства это создание практически замкнутых процессов, допускающих образование лишь небольших количеств твердых и жидких отходов. Один из вариантов решения данного вопроса - применение мембранных технологий, о чем было доложено достаточно подробно.

С.Н. Лебедев (ЗАО «Квант-Минерал», С-Петербург) сделал доклад о сорбционной доочистке сточных вод на адсорбенте «Глинт», который предназначен для очистки промышленных стоков от взвешенных веществ, катионов тяжелых металлов, красителей и загрязняющих примесей, а также очистки природных поверхностных и подземных вод от цветности, мутности, железа, марганца и органических веществ. Механизм работы адсорбента «Глинт» заключается в пропускании через фильтр растворенных в стоке катионов тяжелых металлов, которые взаимодействуют при этом с адсорбентом и переходят в нерастворимые гидроксиды, оседающие на поверхности адсорбента и в межзерновом пространстве в виде скоагулированных хлопьев. Фильтрация завершается регенерацией - интенсивной промывкой адсорбента и его активацией. В докладе приведен опыт применения указанной технологии на предприятиях России.

6 декабря 2-ая часть семинара прошла в НИИЛКП с ОМЗ «Виктория», где были представлены подробные сообщения сотрудниками института.

Участие в научно-практическом семинаре входило в программу курсов повышения квалификации специалистов в области гальванотехники и гальванохимической обработки поверхности металлов, организованных МХО им. Д.И. Менделеева и РХТУ им. Д.И. Менделеева. Анализ мнений слушателей показал высокую оценку такого рода мероприятий и целесообразность продолжения их проведения. Очередные двухнедельные курсы состоятся 2-14 апреля 2007 г. Участники курсов посетят профессиональную Выставку «Покрытия и обработка поверхности» и примут участие в одноименной конференции.

Кудрявцев В.Н., Богачев Н.Н., Майорова Н.В.

Пятое международное научно-практическое совещание на базе ООО «Гранит-М», г.Тамбов

ООО «Гранит-М» 21-22 ноября 2006 года провело пятое научно-практическое совещание «Оборудование цехов гальванопокрытий производства ООО «Гранит-М», очистка сточных вод, технологические процессы нанесения покрытий».

Для участия в работе совещания прибыли более 100 специалистов организаций и предприятий России и стран СНГ. Большой интерес вызвала теоретическая часть, проведенная в первый день работы совещания. Разбив программу на тематические группы: оборудование, технологические процессы, очистка сточных вод, организаторы предоставили возможность участникам заслушать доклады, наиболее их интересующие.

В разделе «Оборудование» были представлены доклады: гальваническое оборудование ООО «Гранит-М», г. Уварово, Тамбовской обл. и фирмы «Galvour», Швеция;

- системы управления работой линий гальванопокрытий фирмы «МИКО», г. Тамбов;
- выпрямительные агрегаты производства фирмы «Сервер», г. Рассказово, Тамбовской обл.;
- центрифуги для сушки деталей ООО «Пензакоммаш», г. Пенза.

Ведущие технологические организации ООО НПП «Экомет», г. Москва, ООО «Компания «Сонис», г. Москва, ООО «Гальванические технологии», г. Н.Новгород представили свои разработки при рассмотрении тематики докладов из раздела «Технологические процессы».

Вопросы очистки сточных вод рассматривались в докладах: ООО «Предприятие «Радан», г. Санкт-Петербург; ЗАО «Квант-Минерал», г. Санкт-Петербург; ООО «Шелл Евразия», г. Москва; ПГК «Гальвано Групп», г. Москва; ЗАО «Баромембранная технология», г. Владимир.

Состояние и перспективы развития гальваники в России и за рубежом были рассмотрены в докладе д.х.н., профессора, заведующего кафедрой РХТУ им. Д.И.Менделеева – Кудрявцева В.Н., г. Москва. В докладе д.х.н., профессора РХТУ им. Д.И.Менделеева Харламова В.И. были рассмотрены вопросы комплексного обслуживания гальванических производств, систем очистки воздуха и сточных вод предприятий.

В рамках работы совещания состоялась презентация фирмы «Vopelius Chemie AG», в лице ее Московского представительства.





Второй день работы совещания был посвящен знакомству с оборудованием, производства ООО «Гранит-М». Участникам совещания было представлено оборудование, подготовленное для сдачи заказчиком на момент проведения совещания: - двухрядная автоматизированная автооператорная линия цинкования деталей на подвесках в комплексе с оборудованием по очистке сточных вод;

- механизированная автооператорная барабанно-подвесочная линия цинкования деталей с набором ванн ручного обслуживания для оксидирования стальных деталей и комплексом очистки сточных вод;

- автоматизированная автооператорная линия никелирования алюминиевых сплавов. В большом количестве было представлено различное емкостное оборудование, системы вентиляции и средства «малой гальваники», ванны ручного обслуживания, колокольные ванны погружного и наливного типов, барабанные установки, фильтровальные установки и многое другое. Участники совещания ознакомились с особенностями производства оборудования из полимерных материалов, наблюдая за работой уникальных стыковых, гибочных и раскроечных машин, прессов по производству листовых полимерных материалов.

Работа совещания завершилась проведением круглого стола.

Директор представительства

Г.Б.Барк