

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Содержание №4 за 2007 год

Осаждение металлов и сплавов	Электроосаждение никеля из раствора его солей с дикарбоновыми кислотами. <i>Седойкин А.А., Цупак Т.Е.</i> Электроосаждение никеля из разбавленного ацетатно-хлоридного электролита в импульсном режиме. <i>Пеганова Н.В., Цупак Т.Е.</i>
Печатные платы	Процесс травления печатных плат и регенерация травящего раствора фирмы ELO-CHEM (Германия). <i>На правах рекламы</i>
Экология	Снижение выноса ионов цинка в сточные воды с помощью погружных электрохимических модулей. I. Хлоридно-аммонийный электролит. <i>Кругликова Е.С., Бабошина В.В., Казаков К.В.</i>
Конверсионные покрытия	Погружные нагреватели ROTKARPE для ванн марганцевого фосфатирования. <i>Франк Пфойфер</i>
Хроника	Шестое международное научно-практическое совещание на базе ООО "Гранит-М" Семинар-практикум "Итальянские технологии и оборудование – 2007"
Персоналии	80 лет профессору Полукарову Ю.М. 75 лет профессору Виноградову С.Н.

Электроосаждение никеля из растворов его солей с дикарбоновыми кислотами

Седойкин А.А., Цупак Т.Е.

Исследовано электроосаждение никеля из электролитов на основе его солей с одной из дикарбоновых кислот: малоновой, янтарной, глутаровой и адипиновой. Показано, что электролиты обладают высокой буферной емкостью. При суммарной концентрации никеля 0,2М осадки хорошего качества получены до 5 А/дм² в малоновокислом и адипиновокислом, до 7 А/дм² в янтарнокислом и глутаровокислом электролитах. Расчет поверхностных концентраций компонентов электролита показал, что при электролизе суммарное содержание никеля и рН прикатодного слоя изменяются незначительно.

Electrodeposition of Nickel from Solutions of Its Salts with Dicarboxylic Acids

Sedoikin A.A., Tsupak T.E.

The use of dicarboxylic acids as buffering additives is more efficient than boric acid and allows simultaneously to increase the contribution of ionic migration to the total mass transport to the cathode due to the presence of positively charged nickel complexes with these acids. Such effects as exhalation of the diffusion-migration limiting current are realized. Nickel plating solutions which contain no supporting electrolyte have been studied. They contain one of the following dicarboxylic acids: malonic, succinic, glutaric and adipic. Overall nickel concentration in each solution is equal to 0,2 M (12 g/l Ni) and the concentration of an acid – 0,3 M. According to the calculations of an equilibrium solution composition the following order corresponds to the content of a positively-charged nickel-containing component: succinic>malonic>adipic>glutaric (Table 1). Buffering properties of the baths studied are much higher than for a conventional Watts-type bath (Table 2 and Fig.1a). Actual deposition rate in these solutions is higher than the limiting diffusion current density due to the increased contribution of the migration (Table 3). According to the calculation of the pН_s its value in new baths

increases only slightly along with the increasing current density (Fig.4). An overall concentration of nickel (in all forms) at the cathode surface does not change practically in malonic and glutaric baths at varying current density (Fig. 5a,b), while it rises up to 0,22 M at 7 A/dm² in succinic bath (Fig.5б) and is falling down in the adipic one and at 5 A/dm² becomes equal to 0,15 M (Fig.5r). Cathode polarization for nickel deposition (Fig.6) is lower in solutions with higher buffering ability. Apart from above mentioned baths experiments were made with sulfate-chloride and chloride nickel plating solutions containing succinic acid and free of the supporting electrolyte. Overall nickel and succinic acid concentration in this solution was equal to 0,5 M. A study of buffering characteristics has shown that moderately soluble salt, NiSucc, is formed at pH above 3.4 in the chloride-succinate solution (Fig.1б, 2). High quality nickel deposits were obtained in these solutions at even higher current densities (30 A/dm² in sulfate-chloride-succinate bath and 60 A/dm² in chloride-succinate bath) (see Fig.3) and these values are much greater than those for Watts-type bath (2÷7 A/dm²).

Процесс электроосаждения никеля продолжает оставаться одним из основных в гальванотехнике. Однако он имеет ряд недостатков. Прежде всего, это низкая скорость осаждения никелевого покрытия при высокой концентрации солей никеля в растворе. Так, в наиболее распространенных сульфатно-хлоридных электролитах с добавкой борной кислоты (электролиты типа Уоттса) при содержании никеля (по металлу) в растворе 60÷100 г/л можно использовать относительно небольшие катодные плотности тока от 2 до 7 А/дм².

С высокой концентрацией никеля связан повышенный унос токсичных ионов никеля в промывные воды [1].

Как правило, максимально допустимое значение плотности тока при электроосаждении металлов ($i_{дон}$) определяется предельной диффузионной плотностью тока (i_{np}). Однако, в случае никелирования $i_{дон}$ ограничивается не столько резким снижением поверхностной концентрации никельсодержащих компонентов, сколько повышением рН_s прикатодного слоя (в результате выде-

ления совместно с никелем водорода) вплоть до величины образования гидроксида ($pH_{зо}$) и основных солей никеля. Последние, включаясь в осадок, приводят к получению никелевых покрытий неудовлетворительного качества. В результате реальная плотность тока, применяемая при никелировании, определяемая предельной диффузионной плотностью тока, гораздо меньше, чем $i_{пр}$.

Одним из перспективных способов решения задачи интенсификации процесса при сохранении качества покрытия является замена в электролитах никелирования борной кислоты на более эффективные буферизирующие вещества, поддерживающие стабильное значение pH как в объеме электролита, так и в прикатодном слое и предотвращающие образование трудно растворимых соединений никеля в прикатодном слое. В соответствии с теорией буферных растворов такую роль могут выполнять слабые карбоновые кислоты с $pK=3,5\div 5,5$. К таким кислотам относятся уксусная ($pK = 4,79$ при $50^\circ C$), янтарная ($pK_1 = 4,19$, $pK_2 = 5,68$ при $50^\circ C$) и другие карбоновые кислоты [2]. Борная кислота характеризуется следующими значениями pK ($pK_1 = 9,14$, $pK_2 = 11,74$, $pK_3 = 13,8$ при $20^\circ C$) и является эффективным буфером в щелочных растворах.

Экспериментальные исследования pH прикатодного слоя (pH_s) в растворах сульфата никеля, содержащих борную кислоту [3] подтвердили ее низкие буферные свойства в кислых электролитах никелирования. Так при pH 2,5 и температуре $20^\circ C$, pH_s при рабочих плотностях тока достигает значения 5,0. В [4] установлено, что в сульфатно-хлоридном электролите никелирования с борной кислотой при pH 4,0 и температуре $25^\circ C$ уже при катодной плотности тока $2 A/dm^2$ достигается значение $pH_s > 5,5$.

Карбоновые кислоты перспективны не только в качестве буферных добавок, но и как потенциальные вещества, образующие комплексы с ионами никеля. Комплексообразование при катодном выделении металлов традиционно применяется для регулирования как скоростей стадии разряда и кристаллизации, так и качества катодного осадка. В работе [5] впервые на основании расчета поверхностных концентраций компонентов раствора рассмотрена возможность создания высокопроизводительных электролитов никелирования, содержащих янтарную, глутаровую и муравьиную кислоты, в которых реализуются особенности массопереноса, такие же, как в ацетатном электролите никелирования [6, 7]. Однако в [5] при расчете компонентов электролита, содержащего янтарную кислоту (H_2Succ^1), не были учтены ком-

плексы $[NiHSucc]^+$ и $[NiH_2Succ]^{2+}$ [8].

В настоящей работе представлены результаты исследований электроосаждения никеля из электролитов на основе солей никеля с одной из дикарбоновых кислот: малоновой, янтарной, глутаровой и адипиновой.

Методика эксперимента

Были исследованы электролиты на основе солей никеля с дикарбоновыми кислотами: малоновой (H_2Mal), янтарной (H_2Succ), глутаровой (H_2Glut) и адипиновой (H_2Adip). Растворы готовили методом растворения основного карбоната никеля в растворе соответствующей кислоты. В растворы добавляли 0,05 моль/л хлорида никеля для обеспечения концентрации Cl^- -иона 0,1 моль/л, который позволяет поддерживать никелевые аноды в активном состоянии. Суммарная концентрация никеля в каждом растворе составляла 0,2 моль/л (12 г/л по металлу), концентрация дикарбоновой кислоты составляла 0,3 моль/л. Значение pH приготовленных растворов 3,3; 4,0; 4,4; 4,4 соответственно для малоновокислого, янтарнокислого, глутаровокислого и адипиновокислого электролитов.

Также были исследованы сульфатно-хлоридный и хлоридный растворы с суммарной концентрацией никеля 0,5М (30 г/л по металлу) и концентрацией янтарной кислоты 0,5М. Температуру растворов во время электролиза поддерживали $50^\circ C$.

Буферные свойства растворов определяли методом потенциометрического титрования с помощью универсального ионометра со стеклянным индикаторным электродом и насыщенным хлорид-серебряным электродом сравнения в ячейке, термостатированной при $50^\circ C$. Объем растворов солей никеля составлял 0,075 л. Для титрования использовали 5 и 10 н растворы NaOH. Выход по току никеля определяли гравиметрическим методом.

При расчетах равновесных составов растворов исходили из того, что в них в общем случае присутствуют следующие ионы: H^+ , OH^- , Ni^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} и их ассоциаты: $[NiOH]^+$, $[NiCl]^+$, $[NiCl_2]$, $[HSO_4]^-$, $[NiSO_4]$, а также соответствующие дикарбоновые кислоты, продукты их диссоциации и комплексы никеля с этими кислотами.

Принималось, что константы образования комплексов не зависят от разбавления и равны: $\beta_1(NiOH^+) = 10^4$ [9]; $\beta_2(NiCl^+) = 1,7$ [10]; $\beta_3(NiCl_2) = 1,0$ [10]; $\lg \beta_4(HSO_4^-) = 2,28$ [11]; $\beta_5(NiSO_4) = 10$ [9]. Константы диссоциации дикарбоновых кислот и константы образования комплексов никеля с ними были взяты из следующих литературных источников: малоновая кислота [11, 12],

¹ $Succ^{2-}$ – анион янтарной кислоты $(CH_2)_2(COO)_2^{2-}$

янтарная кислота [8, 11, 13], глутаровая кислота [11, 12], адипиновая кислота [11, 12].

Концентрационные изменения в прикатодном слое при электролизе изучали путем численного решения системы дифференциальных уравнений методом Ньютона на ЭВМ, относительная ошибка вычислений 10^{-16} [14]. Коэффициенты диффузии для всех частиц, кроме H^+ и OH^- были приняты $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, для ионов H^+ и OH^- – 10^{-4} и $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно [15]. Ориентировочную толщину диффузионного слоя оценивали согласно [16] в зависимости от парциальной плотности тока выделения водорода.

Результаты и их обсуждение

Расчеты равновесного состава электролитов никелирования на основе солей никеля с дикарбоновыми кислотами показали (табл. 1), что никель в глутаровокислем и адипиновокислем электролитах в основном содержится в виде незаряженных комплексов $[NiGlut]^0$ и $[NiAdip]^0$ (59 и 53% соответственно). На ион Ni^{2+} в глутаровокислем и адипиновокислем электролитах приходится по 29 и 41% соответственно, а на комплекс $[NiCl]^+$ – 4 и 6% соответственно. В глутаровокислем электролите 7% от общего содержания никеля приходится на комплексный анион $[NiGlut_2]^{2-}$. В маленовокислем и янтарнокислем электролитах большая часть никеля содержится в виде комплексных катионов $[NiHMal]^+$ (41%) и $[NiHSucc]^+$ (80%). Доля незаряженных комплексов $[NiMal]^0$ и $[NiSucc]^0$ в этих электролитах составляет соответственно 25 и 12%. На ионы Ni^{2+} и катионный

комплекс никеля с хлорид-ионом приходится соответственно 29 и 5% в маленовокислем и 6 и 1%, соответственно, в янтарнокислем электролитах. Содержание других комплексов во всех электролитах незначительно. По содержанию положительно заряженных никельсодержащих компонентов электролиты можно расположить в следующий ряд: янтарнокислый > маленовокислый > адипиновокислый > глутаровокислый. В работе [17] показано, что положительно заряженные комплексы никеля в бесфоновых электролитах играют особую роль в ускорении массопереноса. Таким образом, в электролитах на основе янтарной кислоты следует ожидать максимальный вклад миграции в процесс массопереноса и, как следствие, реализацию наиболее высоких скоростей осаждения никеля. Поэтому в исследовании также были включены бесфоновые сульфатно-хлоридный и хлоридный электролиты никелирования, содержащие янтарную кислоту. Расчет равновесного состава этих электролитов показал, что никель в сульфатно-сукцинатно-хлоридном растворе содержится в виде катионов Ni^{2+} (35% от общего содержания Ni), в виде незаряженного комплекса $[NiSO_4]^0$ (54%) и в составе комплекса $[NiHSucc]^+$ (23%). В хлоридно-сукцинатном растворе общая доля положительно заряженных частиц составляет 92% ($[NiHSucc]^+$ – 36%, $[NiCl]^+$ – 25%, Ni^{2+} – 25%, $[NiH_2Succ]^{2+}$ – 6%), остальное приходится на незаряженный комплекс $[NiCl_2]^0$.

Исследование буферных свойств показало, что электролиты никелирования, содержащие дикарбоновые кислоты, имеют высокую буферную

Таблица 1. Результаты расчета равновесного состава электролитов на основе солей никеля с дикарбоновыми кислотами и расчетные значения pH_0 (температура 50°).

Table 1. Calculated values of pH and equilibrium composition of nickel baths based on nickel salts of dicarboxylic acids (50°C)

pH_0	Равновесные концентрации компонентов (моль/л) Equilibrium concentrations of components (mol/l)									
	Маленовокислый электролит Malonic bath									
3,22	Ni^{2+}	Cl^-	Mal^{2-}	$[HMal]^-$	$[H_2Mal]^0$	$[NiCl]^+$	$[NiCl_2]^0$	$[NiMal]^0$	$[NiHMal]^+$	
	0,0588	0,0900	0,0004	0,1178	0,0501	0,0090	0,0005	0,0503	0,0814	
4,59	Янтарнокислый электролит Succinic bath									
	Ni^{2+}	Cl^-	$Succ^{2-}$	$[HSucc]^-$	$[H_2Succ]^0$	$[NiCl]^+$	$[NiCl_2]^0$	$[NiSucc]^0$	$[NiHSucc]^+$	$[NiH_2Succ]^{2+}$
	0,0129	0,0976	0,0063	0,0782	0,0306	0,0021	0,0001	0,0246	0,1599	0,0003
3,14	Глутаровокислый электролит Glutaric bath									
	Ni^{2+}	Cl^-	$Glut^{2-}$	$[HGlut]^-$	$[H_2Glut]^0$	$[NiCl]^+$	$[NiCl_2]^0$	$[NiGlut]^0$	$[NiGlut_2]^{2-}$	
	0,0586	0,0901	0,0001	0,0089	0,1452	0,0090	0,0005	0,1179	0,0140	
4,67	Адипиновокислый электролит Adipic bath									
	Ni^{2+}	Cl^-	$Adip^{2-}$	$[HAdip]^-$	$[H_2Adip]^0$	$[NiCl]^+$	$[NiCl_2]^0$	$[NiAdip]^0$		
	0,0810	0,0868	0,0330	0,0212	0,1394	0,0120	0,0006	0,1064		

Таблица 2. Буферная емкость электролитов никелирования, приготовленных на основе солей никеля с дикарбоновыми кислотами, в различных интервалах pH.

Table 2. Buffering capacity of nickel baths based on nickel salts of dicarboxylic acids over different pH range

Электролит Bath	Буферная емкость электролитов в интервале pH (M NaOH) Buffering capacity over specified pH range										pH _{то}
	1,5- 2,5	2,0- 3,0	2,5- 3,5	3,0- 4,0	3,5- 4,5	4,0- 5,0	4,5- 5,5	5,0- 6,0	5,5- 6,5	6,0- 7,0	
Малоновокислый Malonic	0,34	0,295	0,125	0,145	0,075	0,045	0,025	0,017	0,015	0,01	7,4
Янтарнокислый Succinic	0,12	0,08	0,09	0,115	0,2	0,15	0,14	0,09	0,04	0,07	7,0
Глутаровокислый Glutaric	0,15	0,105	0,185	0,315	0,35	0,33	0,22	0,14	0,09	–	6,6
Адипиновокислый Adipic	0,17	0,055	0,07	0,14	0,255	0,22	0,14	0,1	0,06	0,08	6,8
Сульфатно- сукцинатно- хлоридный Sulfate-succinic- chloride	–	–	0,390	0,450	0,450	0,250	0,100	–	–	–	5,8
Хлоридно- сукцинатный Chloride-succinic	–	0,360	0,435	0,546	0,342	0,084	0,052	–	–	–	6,5
Типа Уотса [19] Watt's type	–	0,03	0,009	0,0074	0,0054	0,005	0,031	–	–	–	5,6

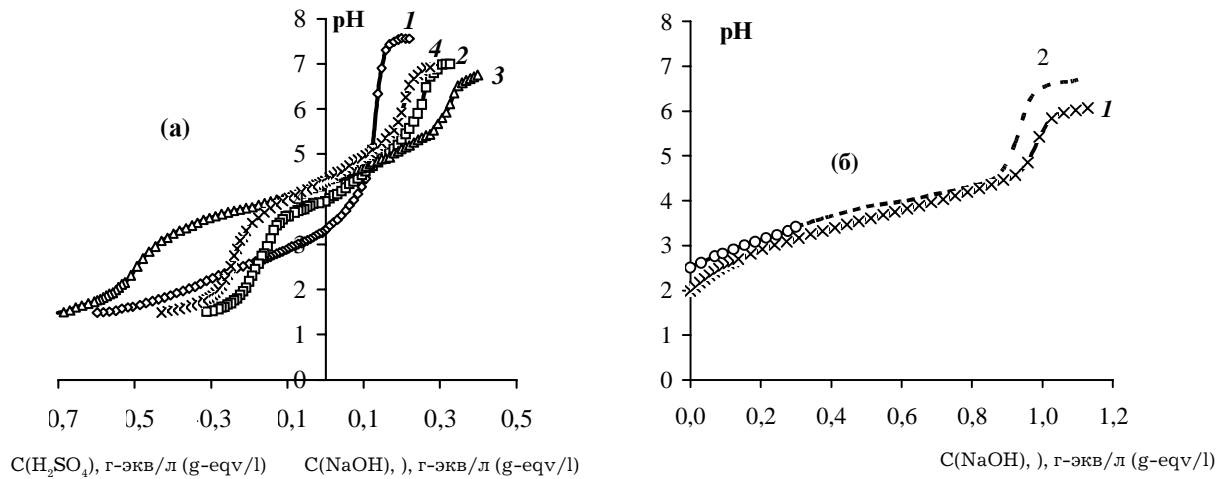


Рис. 1. Экспериментальные буферные кривые электролитов никелирования, (а) содержащих 0,2 моль/л Ni и 0,3 моль/л дикарбоновой кислоты: 1. – малоновой, 2. – янтарной, 3. – глутаровой, 4. – адипиновой; (б) 1. – сульфатно-сукцинатно-хлоридного, 2. – хлоридно-сукцинатного.

Fig.1. Experimental buffer curves for nickel bath containing (a) Ni 0,2 mol/l and dicarboxylic acid 0,3 mol/l: 1. – malonic; 2. – succinic; 3. – glutaric; 4. – adipic; (b) same for: 1. – sulfate-succinate-chloride; 2. – chloride-succinate

емкость (табл.2, рис. 1а). Буферная емкость малоновокислового электролита (кр.1) максимальна в интервале рН 1,5-2,5, более низком по сравнению с электролитами, содержащими другие кислоты (интервал рН максимальной буферной емкости 3,5-4,5), что объясняется меньшим значением pK_1 малоновокой кислоты. Значения максимальной буферной емкости у малоновокислового и глутаровокислового (кр.3) электролитов выше, чем у янтарнокислового и адипиновокислового электролитов. В хлоридно-сукцинатном растворе (рис. 1б, кр.2), в отличие от сульфатно-сукцинатно-хлоридного (кр.1), обнаружено образование твердой фазы при рН около 3,4, которое ниже, чем pH_{zo} (рис. 1б)¹. Из работы [18] известно, что растворимость соли $NiSucc \cdot 3H_2O$ в воде при температуре 18°C составляет 0,0089М. Расчет равновесного состава хлоридно-сукцинатного раствора при различных значениях рН показал, что с повышением рН увеличивается содержание комплекса $[NiSucc]^0$ и при рН около 3,5 оно достигает значения 0,01М (рис.2, кр.2). Из этого можно сделать вывод, что образующаяся при повышении рН твердая фаза в хлоридно-сукцинатном растворе является малорастворимой солью никеля с янтарной кислотой $NiSucc$. Буферная емкость всех исследованных растворов значительно выше, чем у растворов никелирования с добавкой борной кислоты [19].

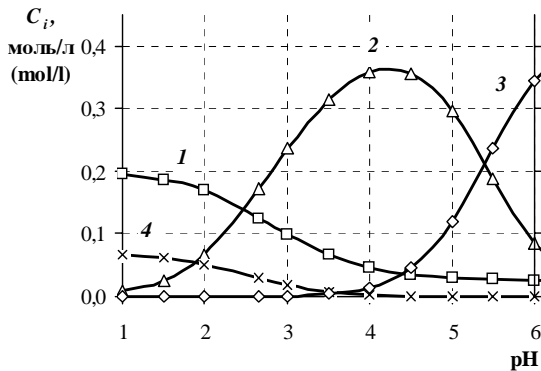


Рис. 2 Расчетная зависимость концентраций ионов Ni^{2+} и комплексов никеля с янтарной кислотой в хлоридно-сукцинатном электролите от рН, где:
1. – Ni^{2+} , 2. – $[NiHSucc]^+$,
3. – $[NiSucc]^0$, 4. – $[NiH_2Succ]^{2+}$

Fig.2. Calculated values of Ni^{2+} concentration and Ni complexes with succinic acid in chloride-succinate bath at varying рН: 1. – Ni^{2+} ; 2. – $[NiHSucc]^+$; 3. – $[NiSucc]^0$; 4. – $[NiH_2Succ]^{2+}$

¹ буферная кривая выше этого значения рН изображена пунктирной линией, т.к. дальнейшее титрование проводилось в растворе, содержащем нерастворимую взвесь

Выхода по току никеля при различных плотностях тока в электролитах на основе солей никеля с дикарбоновыми кислотами представлены в табл. 3. Во всех электролитах, за исключением адипиновокислового, получены осадки хорошего качества светло-серого цвета. В малоновокислом и янтарнокислом электролитах получены матовые покрытия. В малоновокислом электролите питтинг присутствует в небольшом количестве на покрытиях, полученных во всем интервале плотностей тока. В янтарнокислом электролите питтинг наблюдается только при низких плотностях тока (до 2 А/дм²). Допустимые плотности тока равны соответственно 5 А/дм² и 7 А/дм². При более высоких плотностях тока наблюдается образование гидрооксида никеля по краям образца. В глутаровокислом электролите получены покрытия полублестящие, без видимого питтинга. Допустимая плотность тока доходит до 7 А/дм². При более высоких плотностях тока по краям образцов (2×2 см) начинается рост дендритов. В адипиновокислом электролите получены осадки темно-серого цвета с питтингом. Допустимая плотность тока равна 5 А/дм².

Таблица 3. ВТ никеля при различных плотностях тока в электролитах на основе солей никеля с дикарбоновыми кислотами. Температура 50°C.

Table 3. Current efficiency of nickel deposition process for baths based on nickel salts of dicarboxylic acids (50°C)

$i_k, A/dm^2$	ВТ никеля (%) в электролитах, содержащих кислоты Nickel current efficiency			
	Малоновоую malonic	Янтарную succinic	Глутаровую glutaric	Адипиновую adipic
1	49,5	–	–	–
2	77,5	83	80,5	84,5
3	80	–	–	–
5	83	81	80	87
7	–	79,8	84	–

В сульфатно-сукцинатно-хлоридном и хлоридно-сукцинатном электролитах можно получить осадки никеля хорошего качества при гораздо более высоких плотностях тока (30 А/дм² и 60 А/дм², соответственно) (рис. 3), что значительно превышает рабочий интервал i_k в электролите Уоттса (2÷7 А/дм²). Необходимо отметить, что при одинаковой концентрации никеля и янтарной кислоты в хлоридно-сукцинатном растворе выход по току никеля выше (рис.3), чем в сульфатно-сукцинатно-хлоридном растворе (от 66 до 76,5% в хлоридно-сукцинатном, а в сульфатно-сукцинатно-хлоридном – от 35 до 76% в интервале i_k от 2 до 30 А/дм²).

Расчет концентраций компонентов у поверхности катода в электролитах, содержащих соли

никеля с дикарбоновыми кислотами, показал, что при электролизе значение pH_s с ростом катодной плотности тока увеличивается незначительно, а именно на: 0,3 ед. в малоновом, 0,35 ед. в янтарном, 0,2 ед. в глутаровом и в адипиновом электролитах (рис. 4). На диаграмме (рис. 5) представлены расчетные зависимости поверхностных концентраций каждого из никельсодержащих компонентов от i_k . Суммарная концентрация никеля у поверхности катода с увеличением катодной плотности тока в малоновом и глутаровом электролитах практически не изменяется (рис. 5а,в), в янтарном – незначительно увеличивается и при i_k 7 А/дм² достигает значения 0,22 моль/л (рис. 5б), а в адипиновом электролите уменьшается и при i_k 5 А/дм² достигает значения 0,15 моль/л (рис. 5г).

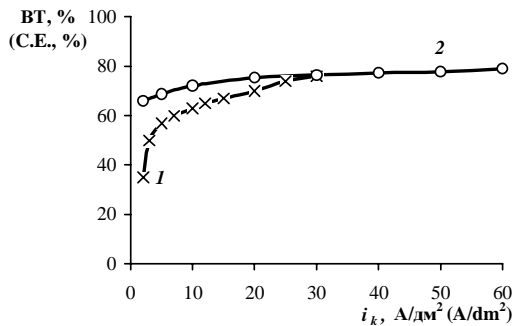


Рис. 3. Зависимость ВТ никеля от катодной плотности тока в сульфатно-сукцинатно-хлоридном (1) и хлоридно-сукцинатом (2) электролитах. Температура 50°C.
Fig.3. Effect of current density on Ni current efficiency in: 1. – sulfate-succinate-chloride bath; 2. – chloride-succinate bath (50°C)

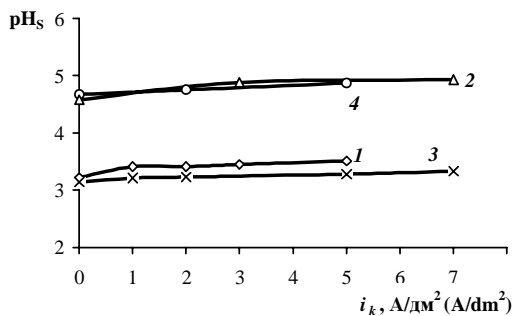


Рис. 4. Расчетная зависимость pH_s от i_k в электролитах на основе солей никеля с дикарбоновыми кислотами: 1. – малоновой, 2. – янтарной, 3. – глутаровой, 4. – адипиновой.
Fig.4. Calculated pH_s values as a function of current density for: 1. – malonic bath; 2. – succinic bath; 3. – glutaric bath; 4. – adipic bath

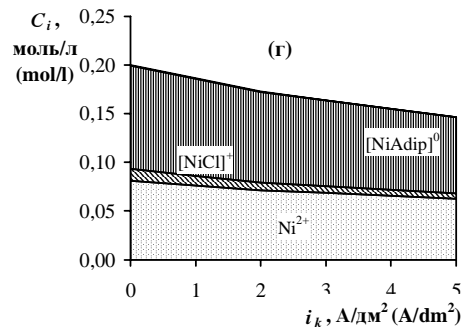
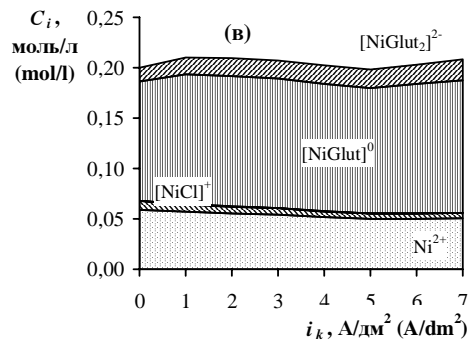
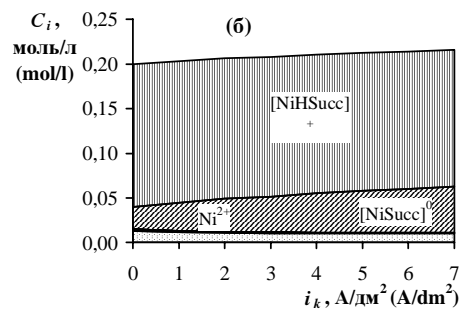
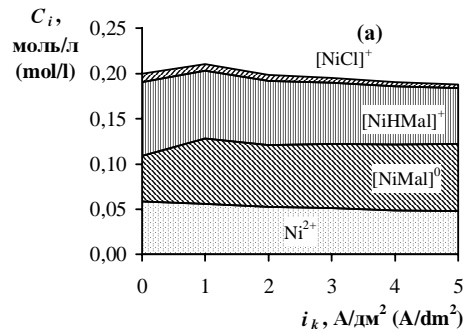


Рис. 5. Расчетная зависимость поверхностных концентраций никельсодержащих компонентов от i_k в электролитах с дикарбоновыми кислотами: а – малоновой, б – янтарной, в – глутаровой, г – адипиновой.
Fig.5. Calculated values of surface concentration of nickel-containing species at varying current density: (a) – malonic bath; (б) succinic bath; (в) glutaric bath; (г) – adipic bath

Сравнение поляризационных кривых, полученных из электролитов никелирования с дикарбоновыми кислотами (рис. 6), показывает, что катодная поляризация увеличивается в ряду: глутаровоокислый (кр.3), адипиновоокислый (кр.4), малоновокислый (кр.1), янтарноокислый (кр.2) электролиты. В работе [20] при рассмотрении поляризации никеля при осаждении его из сульфатно-хлоридных растворов с окси- и дикарбоновыми кислотами предположили, что одной из причин смещения потенциала выделения никеля в отрицательную сторону является более низкая буферная емкость раствора. Наши данные качественно подтверждают это предположение (табл. 2 и рис.4).

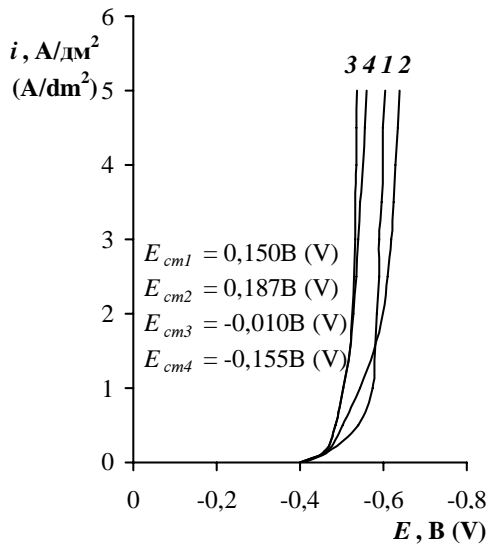


Рис. 6. Экспериментальные суммарные поляризационные кривые в электролитах никелирования, содержащих 0,2 моль/л Ni и 0,3 моль/л дикарбоновой кислоты: 1. – малоновой, 2. – янтарной, 3. – глутаровой, 4. – адипиновой

Fig.6. Overall experimental polarization curves for Ni baths containing Ni 0,2 mol/l and dicarboxylic acid 0,3 mol/l: 1. – malonic; 2. – succinic; 3. – glutaric; 4. – adipic

Скорости осаждения никеля, достигнутые в исследованных электролитах на основе солей никеля с дикарбоновыми кислотами больше величины предельной диффузионной плотности тока по никелю ($i_{пр.диф.Ni}$) за счет участия миграции в массопереносе никеля к катоду (бесфоновые электролиты). Также необходимо отметить, что согласно данным по расчету ионного состава прикатодного слоя (рис.4 и 5б) в электролите на основе янтарной кислоты образуется не гидроксид никеля, а малорастворимое соединение NiSucc.

В случае хлоридно-сукцинатного электролита допустимая плотность тока превышает предельный диффузионно-миграционный ток (если рассматривать хлоридно-сукцинатный раствор как электролит 2-1, в котором $i_{пр.диф-мигр} = 3 i_{пр.диф}$). Скорость выделения водорода также превышает предельные токи разряда ионов гидроксония H_3O^+ при pH электролита. Можно предположить, что в выделении водорода участвуют также молекулы янтарной кислоты и протонированные сукцинатные комплексы. Обнаруженная интенсификация процесса выделения никеля и водорода связана с ускорением массопереноса из-за присутствия значительной части никеля в виде положительно заряженных комплексов $[NiHSucc]^+$ и $[NiCl]^+$, с эффектами экзальтации и корреляционной экзальтации миграционного тока [21], а также со снижением эффективной толщины диффузионного слоя, вызванного перемешиванием раствора у поверхности катода выделяющимся водородом.

Полученные данные показывают, что электролиты, содержащие дикарбоновые кислоты, обладают высокой буферной емкостью, которая обеспечивает стабильное значение pH как в объеме, так и у поверхности катода, благодаря чему можно осаждать хорошие по качеству осадки никеля со скоростями вплоть до предельной диффузионной плотности тока. Кроме того, способность никеля образовывать с янтарной кислотой положительно заряженные комплексы дает возможность разработать составы электролитов, в которых возможно достичь скоростей осаждения никеля, превышающих предельный диффузионный и предельный диффузионно-миграционный токи в несколько раз.

Список литературы

- 1.Цупак Т.Е., Седойкин А.А. Научно-практич. конф. «Коррозия и антикорр. защита». Тез. докл. М.: Изд. Центр РХТУ им. Д.И.Менделеева. – 2006. – С.78.
- 2.Добош Д. Электрохимические константы. Справочник. М.: Мир. – 1980. – 365с.
- 3.Гальдикене О.К., Матулис Ю.Ю. Тр.АН Лит.ССР. Сер. Б. – 1964. –39, №4 – С.61.
4. Цупак Т.Е., Будько В.П., Мехтиев М.А., Кудрявцев Н.Т. Новейшие достижения в области электрохимической обработки поверхности металлов: Тр.МХТИ, Вып.95. М.: изд. МХТИ. – 1977. – С.42.
- 5.Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Шураева Л.И., Коптева Н.И. Журн. прикл. химии. – 1996. – 69, № 11. – С.1880.

6. Цупак Т.Е., Бек Р.Ю., Лосева Е.И., Бородихина Л.И. Электрохимия. – 1982. – 18. – С.86.
7. Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Нгуен Зуй Ши, Бородихина Л.И. Электрохимия. – 1985. – 21, № 9. – С.1190.
8. Campi E. Ann. Chim. (Roma). – 1963. – V.53. – P.553.
9. Smith R.M., Martel A.E. Critical stability constants. V.4. Inorganic Complexes N.Y.-L.: Plenum Press. – 1976. – 258p.
10. Morris D.E., Reed G.L., Short E.L. et al. J. Inorg. Nucl. Chem. – 1965. – №27. – P.377.
11. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник. М.: Мир. – 1980. – 365с.
12. Maslowska J., Kuchazska U. Polish J of Chemistry (Formerly Roczniki Chemii). – 1989. – V.63. – P.343.
13. McAuley A., Nancollas G. H. J. Chem. Soc. – 1961. – P.4458
14. Федоренко Р.П. Введение в вычислительную физику: Учеб. пособие: Для вузов. М.: изд. Моск. физ.-техн. ин-та. – 1994. – 528с.
15. Robinson R.A., Stores R.M. Electrolyte solutions. London: Butterworths. – 1965. – 57p.
16. Ibl N., Venczel J. Metalloberfaeche. – 1970. – V.10. – S.365.
17. Бек Р.Ю., Цупак Т.Е. Электрохимия. – 1987. – 23, №4. – С.560.
18. Brzyska W., Galkowska B. Polish J. Chem. – 1998. – V.72. – P.498.
19. Мехтиев М.А. Автореферат дис... канд. техн. наук. Моск. хим.-технол. ин-т им. Д.И.-Менделеева. М. – 1977. – 12с.
20. Спиридонов Б.А., Соколов Ю.В. – Гальванотехника и обработка поверхности. – 2007. – 15, №1. – С.23.
21. Харкац Ю.И. Миграционные токи в электрохимической кинетике. Итоги науки и техники. Электрохимия. М.: ВИНТИ. – 1991. – 38. – 144с.

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

Электроосаждение никеля из разбавленного ацетатно-хлоридного электролита в импульсном режиме

Пеганова Н.В., Цупак Т.Е.

Исследован процесс электроосаждения никеля из ацетатно-хлоридных электролитов с концентрацией никеля по металлу 0,3 и 0,5 М в импульсных режимах электролиза. Установлено, что при электроосаждении импульсным током увеличивается допустимая плотность тока, микротвердость покрытий и снижается их пористость.

Electrodeposition of Nickel from Diluted Acetate-chloride Bath Using Pulse Current

Peganova N.V., Tsupak T.E.

Nickel electrodeposition process has been studied and characteristics of deposits have been determined. Nickel acetate is a major bath component and simultaneously functions as buffering agent. Following pulse regimes were used: I. Pulse-time, $t_{\text{п}}$, 1 s; off-time, $t_{\text{о}}$, 0,01 s; II. Pulse-time 1 s; off-time 0,5 s. Electrolysis was carried out using stationary cathodes with and without air agitation and also oscillating cathodes in vertical direction (60 osc/min with an amplitude 40 mm). Current efficiency was found to vary from 86,5 to 91,6% depending on current density. Pulsing allows to increase operating current density, e.g. in bath №1 upper limit was equal to 50 A/dm² without agitation

while without pulse is was only 30 A/dm² and in bath №2 respectively 30 and 15 A/dm² (Table 2 and Fig. 1a, б). Agitation allows to increase current density still more. Deposition rate was somewhat lower with pulse current (Fig.2, a, б, curves 1-4). Both types of pulsing give practically poroless coatings already at thickness 9 to 12 mm, whereas without pulsing even 24 mm thick deposits still show some low porosity. Microhardness with pulsing in bath N 2 is between 2,0 to 3,5 GPa, while at higher Ni content (0,5 instead of normal 0,3 M) microhardness is still higher: 3,2 to 4,3 GPa. Pulsing results in increasing hardness by 1,5 times.

Введение

Интерес к применению при электроосаждении металлов токов, отличных от постоянного, вызван широкими возможностями, которые при этом открываются для управления структурой, свойствами и качеством осадков, включая внешний вид, а также возможностью интенсификации процессов осаждения по сравнению с применением постоянного тока.

Преимущество применения импульсного режима по сравнению с традиционным нанесением гальванопокрытий на постоянном токе состоит в значительно большем количестве независимых параметров, контролирующих процесс осаждения. Плотность тока в режиме постоянного тока представляет собой только один независимый параметр

среди нескольких других (температура, состав электролита, гидродинамический режим, геометрия гальванической ванны и анодов). В импульсном режиме, напротив, одна и та же средняя плотность тока может быть представлена неограниченным количеством форм тока, задаваемых рядом независимых параметров (катодной и анодной плотностями тока и длительностью импульсов и пауз), что расширяет возможности управления процессом с целью получения покрытий с желаемыми свойствами.

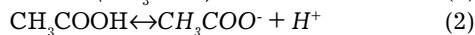
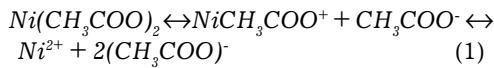
Импульсное осаждение гальванопокрытий является многообещающим способом, так как позволяет в ряде случаев обойтись без введения в электролиты специальных добавок. Это упрощает состав электролита, управление процессом и очистку

тку стоков, дает преимущества с точки зрения возможности повторного использования солей металлов в гальваническом процессе. Следовательно, снижается количество отходов и производственных стадий. Кроме того, процесс нанесения покрытий становится намного более гибким. Формы тока легко могут быть изменены, тогда как добавки, находящиеся в электролите, подобрать сложнее [1-5].

Целью данной работы являлось исследование процесса электроосаждения никеля из разбавленного по металлу ацетатно-хлоридного электролита в импульсных режимах электролиза и изучение свойств никелевых покрытий.

Методики экспериментов

Исследование проводили в ацетатно-хлоридных электролитах никелирования без добавок (табл.1). Ацетат никеля является основным компонентом электролита и одновременно выполняет роль буферного вещества. В результате протекания химических реакций :



в растворе, подкисленном уксусной кислотой, появляется ацетатная буферная смесь $CH_3COOH + CH_3COO^-$.

Исходное значение pH_0 , а также его значение в процессе эксперимента контролировали с помощью универсального иономера рН-410 фирмы “НПКФ Аквилон”. Уровень pH_0 до нужного значения корректировали уксусной кислотой. Температуру $50 \pm 1^\circ C$ поддерживали с помощью термостата марки УТУ-2. Анодами служили пластины из металлургического никеля марки НО, помещённые в чехлы из ткани полипропилен. Для получения осадков никеля в импульсных режимах применяли потенциостат ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8.

Для определения изменения потенциала при

импульсном электролизе использовали потенциостат ИРС-Pro, разработанный на базе высококачественного операционного усилителя с управлением от встроенного микропроцессора с выходом на персональный компьютер. В качестве катода служили платиновые “салазки” (“платиновый катод”). В стеклянный капилляр Луггина, конец которого подведён к рабочему электроду с обратной стороны и впаян в “салазки”, помещали хлоридсеребряный электрод сравнения. Катод имел рабочую поверхность $0,0101 \text{ дм}^2$. Анодом служила никелевая пластина размером $0,2 \times 0,3 \text{ дм}$. На платиновый катод периодически осаждали медь толщиной 5-10 мкм из электролита следующего состава : $CuSO_4$ 250 г/л, H_2SO_4 50 г/л. Затем осаждали никель из исследуемого электролита при плотности тока 5 А/дм^2 толщиной 10 мкм с учётом реального выхода по току. После осаждения покрытия заданной толщины ток отключали, записывали потенциал электрода (потенциал электрода без тока Е б.т.) и выжидали, пока электрод со свежесосаждённым никелем примет постоянное во времени значение потенциала (Ест) в исследуемом электролите. Время установления стационарного потенциала составляло 5-7 мин. После установления стационарного потенциала выставляли комбинацию из четырех последовательных значений катодного тока в импульсе и “0” в паузе. Значения измеренного потенциала (Еизм) по отношению к насыщенному хлоридсеребряному электроду сравнения и амплитуду тока (Iизм) фиксировали каждые 0,003 с.

Микротвердость никелевых покрытий при толщине покрытия не менее 20 мкм измеряли с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке 100 г (0,98 Н). Для определения пористости покрытий использовали метод наложения фильтровальной бумаги [6].

Рассмотрены следующие режимы импульсного электролиза:

Режим I – время импульса τ_u 1с, время паузы τ_n 0,01с;

Режим II – время импульса τ_u 1с, время паузы τ_n 0,5с

Таблица 1. Составы ацетатно-хлоридных электролитов
Table 1. Composition of acetate-chlorine solutions

№ электролита № solution	Компоненты Электролита Components of solution	Концентрация Concentration		Условия электроосаждения Conditions of electrodeposition
		моль/л mol/l	г/л g/l	
1	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	0,475	118,3	t 50°C; pH ₀ 4,5
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0,025	6,0	
2	$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	0,275	68,5	
	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0,025	6,0	

Электролиз проводили как без перемешивания, так и с перемешиванием электролита сжатым воздухом или циклическим вертикальным перемещением катодной штанги (60 перемещений в минуту при амплитуде 40 мм).

Время электролиза при импульсном режиме можно рассчитать по формуле [5]:

$$\tau_y = n \cdot (\tau_e + \tau_f) \quad (3)$$

где: τ_y - время электролиза, с; τ_e - время импульса, с; τ_f - время паузы, с; n - количество циклов; $(\tau_e + \tau_f)$ - продолжительность цикла, с.

Для импульсного электролиза важна такая характеристика, как *эффективная плотность тока*

$$i_{y\phi} = \phi \cdot i_e \quad (4)$$

где: ϕ - скважность импульсного тока; i_e - катодная плотность тока в импульсе, А/дм².

Выход по току никеля в импульсном режиме рассчитывали по формуле:

$$BT = \frac{\Delta m \cdot (\tau_u + \tau_n) \cdot 3600}{q \cdot \tau_u \cdot I_u \cdot \tau_s} \cdot 100\% \quad (6)$$

где: Δm – масса осажденного металла, г; q – электрохимический эквивалент никеля, (g/(A · ч)); I_u – сила тока в импульсе (амплитуда импульса), А.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Электроосаждение при обоих импульсных режимах без перемешивания привело к улучшению внешнего вида покрытий: осадки никеля были полублестящие с редким питтингом, в отличие от покрытий, полученных в условиях стационарного электролиза.

Выход по току никеля в импульсных режимах составляет 86,7-91,6 % в зависимости от плотности тока (табл.2), что на 1-2 % превышает ВТ никеля в стационарном режиме. Следует отметить, что импульсный электролиз позволяет увеличить допустимую плотность тока (i_{don}). Так в электролите №1 i_{don} составила 50 А/дм² против 30 А/дм² в стационарном режиме, в электролите №2 – 30 А/дм², тогда как в условиях стационарного режима i_{don} 15 А/дм².

Таблица 2. Выходы по току никеля в ацетатно-хлоридных электролитах при различных условиях электролиза
Table 2. Ni current efficiency at different conditions

i _k , А/дм ²	i _{эф.} , А/дм ² в режиме i _{эф.} , А/дм ² ; i _{эф.} =φ·i _{он}		Выход по току никеля, % Current efficiency, %					
	I φ * 0,990	II φ * 0,666	Электролит №1; Solution № 1			Электролит №2; Solution №2		
			Стационарный режим direct current	Импульсный режим I pulse plating I	Импульсный режим II pulse plating II	Стационарный режим direct current	Импульсный режим I pulse plating I	Импульсный режим II pulse plating II
5	5,0	3,3	87,0	87,9	86,7	87,0	88,5	88,3
10	9,9	6,7	88,5	88,1	87,5	88,5	88,4	88,5
12	-	-	-	-	-	89,0	-	-
15	14,8	10,0	88,9	89,0	89,2	87,5	89,5	90,5
20	19,8	13,3	89,2	89,5	90,0	-	90,0	91,1
25	24,8	16,7	89,1	90,0	91,0	-	88,7	90,0
30	29,7	20,0	88,6	90,5	91,6	-	86,5	87,0
40	39,6	26,6	-	89,3	90,9	-	-	-
50	49,5	33,3	-	87,5	88,0	-	-	-

$$* \phi = \frac{\tau_{on}}{\tau_{on} + \tau_{off}}$$

Полученные результаты можно объяснить следующим образом. Затруднения процесса осаждения никеля на постоянном токе в электролитах при рН 4,5 и больших плотностях тока ($> 30 \text{ А/дм}^2$ для электролита №1 и $> 15 \text{ А/дм}^2$ для электролита №2) вызываются образованием и адсорбцией на поверхности электрода гидроксидных соединений никеля. При импульсном электролизе по мнению авторов [2] в импульсе тока происходит перераспределение парциальных скоростей выделения металла и водорода в пользу металла. Это приводит к меньшему сдвигу рН_с в сторону больших значений, в результате чего сдерживается образование на поверхности электрода основных соединений никеля и уменьшается количество никельсодержащих компонентов, связываемых в гидроксид металла. Также отметим, что во время паузы тока расход никельсодержащих компонентов за счет разряда прекращается, но поступление их в прикатодный слой электролита из отдаленных слоев в результате диффузии продолжает протекать. Поэтому за время паузы тока концентрация никельсодержащих компонентов в прикатодном слое повышается, приближаясь к их концентрации во всем объеме электролита.

Перемешивание электролита как сжатым воздухом, так и вертикальным перемещением катодной штанги позволяет увеличить допустимую плотность тока при электролизе в импульсном режиме (рис.1а,б). Если в отсутствие перемешивания в электролите №1, как уже отмечалось, $i_{\text{дон}}$ составила 50 А/дм^2 , то вертикальное перемещение катодной штанги увеличивает $i_{\text{дон}}$ до 60 А/дм^2 , а применение сжатого воздуха – до 65 А/дм^2 . В электролите №2 (с меньшей концентрацией никеля) отмечаются аналогичные зависимости (рис.1б). В условиях стационарного электролиза также отмечается существенное влияние перемешивания на $i_{\text{дон}}$: в электролите №1 от 30 А/дм^2 без перемешивания до 40 А/дм^2 при перемешивании и в электролите №2 от 15 А/дм^2 до 25 А/дм^2 при использовании обоих видов перемешивания.

Рассчитана зависимость скорости осаждения никеля ($V, \text{мкм/мин}$) от катодной плотности тока. Скорость осаждения металла из электролитов №1, №2 в стационарном режиме выше, чем скорость осаждения в импульсном режиме II при одинаковых катодных плотностях тока (рис.2 а,б кр.1,2). Однако при использовании импульсных режимов могут быть достигнуты более высокие скорости осаждения никеля, особенно при одновременном перемешивании, вследствие более высоких $i_{\text{дон}}$ (рис.2 а,б кр.3,4). Так, в электролите №1 при импульсном режиме II и применении сжатого воздуха V составляет $7,6 \text{ мкм/мин}$ при плотности тока

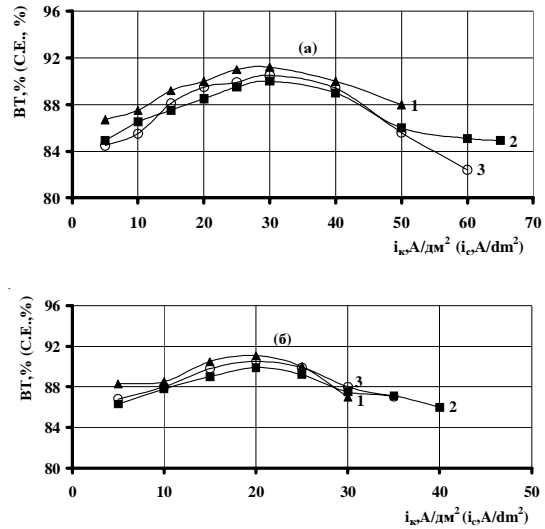


Рис.1 Зависимость выхода по току никеля от плотности тока в электролите №1 (а) и в электролите №2 (б) в импульсном режиме II: без перемешивания (кр.1), перемешивание сжатым воздухом (кр.2), перемещение катодной штанги (кр.3)

Fig.1. Effect of current density on current efficiency under pulse plating (type II) in the bath № 1 (a) and 2 (б). Agitation mode: 1. – no; 2. – by air; 3. – by oscillating cathode rod

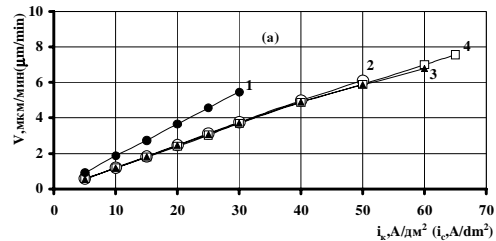


Рис.2. Зависимость скорости осаждения никеля от плотности тока в электролите №1 (а) и в электролите №2 (б): стационарный режим без перемешивания (кр.1), импульсный режим II (кр.2,3,4)– без перемешивания (кр.2), перемешивание сжатым воздухом (кр.3), перемещение катодной штанги (кр.4)

Fig.2. Effect of current density on nickel deposition rate in the bath № 1 (a) and 2 (б): 1. direct current without agitation; 2,3,4 – pulse plating; agitation mode: 2. – no; 3. – by air; 4. – by oscillating cathode rod

65 А/дм². Скорость осаждения никеля при импульсном режиме практически одинакова как при перемешивании сжатым воздухом, так и при перемещении катодной штанги (рис.2а,б кр.2,3,4).

Осаждение никеля при импульсном гальваностатическом режиме электролиза протекает при непрерывно изменяющемся во времени электродном потенциале $E(\tau)$. От величины и характера изменения $E(\tau)$ зависят вероятность протекания и доля той или иной электрохимической реакции электродного процесса.

Из анализа зависимости $E(\tau)$ в ацетатно-хлоридном электролите №2 (рис.3 а,б и рис.4 а,б) видно, что при $t_n = 0,01$ с потенциалы электродов при отключении внешней катодной поляризации ($E_{б.м.}$) во время паузы тока не достигают стационарных значений ($E_{см1} = -160$ мВ), которые устанавливаются за 5–7 мин, как указано в методике. С увеличением времени паузы от 0,01 с до 0,5 с потенциалы также не достигают стационарных значений ($E_{см2} = -155$ мВ).

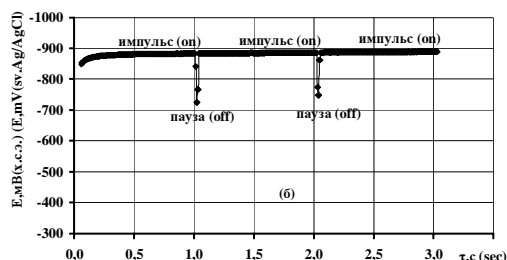


Рис.3. Изменение потенциала E_{Ni} во времени в импульсном режиме I ($\tau_n = 1$ с, $\tau_n = 0,01$ с) в электролите №2 при плотности тока (А/дм²): 5 (а) и 20 (б)

Fig.3. Cathode potential vs time during pulse plating in bath №2; pulse plating type I ($\tau_{on} = 1$ s, $\tau_{off} = 0,01$ s). Current density (a) 5 A/dm²; (б) 20 A/dm²

Однако, при отключении внешней катодной поляризации потенциал к моменту окончания паузы стремится к $E_{б.м.}$, которое равно -390 мВ. Значение потенциала, которое устанавливается к моменту окончания паузы, зависит от катодной плотности тока в импульсе и режима электролиза. Так, для режима I при i_k в импульсе 5 А/дм² к моменту окончания паузы потенциал смещается в сторону менее отрицательных значений на 81 мВ (рис. 3а),

а при i_k в импульсе 20 А/дм² - на 158 мВ (рис. 3б). Аналогичная зависимость наблюдается и для режима II: смещение потенциала составляет 390 мВ при i_k в импульсе 5 А/дм² (рис. 4а) и 473 мВ при i_k в импульсе 20 А/дм² (рис. 4б).

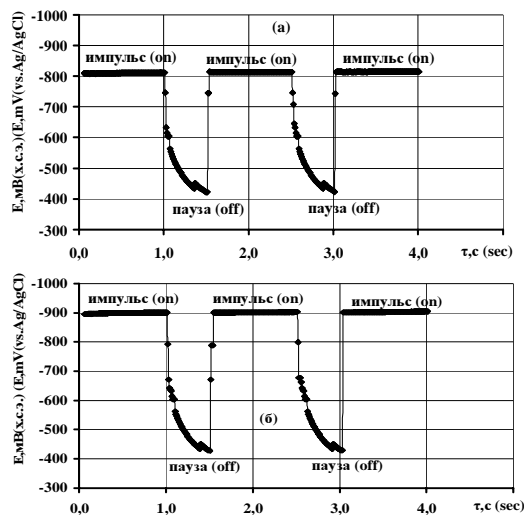


Рис.4. Изменение потенциала E_{Ni} во времени в импульсном режиме II ($\delta_n = 1$ с, $\delta_n = 0,5$ с) в электролите №2 при плотности тока (А/дм²): 5 (а) и 20 (б)

Fig.4. Same as in Fig.3 for pulse plating type II ($\delta_{on} = 1$ s, $\delta_{off} = 0,5$ s)

По мнению авторов [3], в зависимости от величины тока обмена и природы перенапряжения, с которым разряжается ион, потенциал электрода может или быстро возвращаться во время паузы к стационарному значению или задерживаться до следующего импульса в области довольно отрицательных значений (металлы группы железа). Аналогичное предположение, что для комплексных электролитов потенциал электрода существенно задерживается в области отрицательных значений, отмечается в [2]. Переходные процессы в таких электролитах сильно затянуты во времени, что можно объяснить большой емкостью электрода, которая по данным [2] для никеля в серноокислом электролите достигает 500 мкФ/см².

На рис.5 представлена зависимость значений потенциала от времени для частного случая (для плотности тока 0,1 А/дм² в электролите №2, режим I), из которой следует, что значение потенциала изменяется во времени, приближаясь к стационарной величине. По мнению [7] это говорит о наличии емкости двойного слоя.

Существенную задержку потенциала в области довольно отрицательных значений, отмеченных на рис. 3, 4, очевидно можно связать с тем, что электроосаждение никеля (металл группы железа) осуществляется из комплексного электролита [8].

На рис.6 приведены суммарные катодные поляризационные кривые выделения никеля и водорода в стационарном и импульсных режимах электролизов. Катодные поляризационные кривые, полученные в импульсных режимах I и II (рис.6 кр.1,2), смещены в область менее отрицательных значений потенциалов по отношению к суммарной поляризационной кривой, полученной в стационарном режиме. Это говорит об ускорении катодного процесса электроосаждения при использовании импульсных режимов.

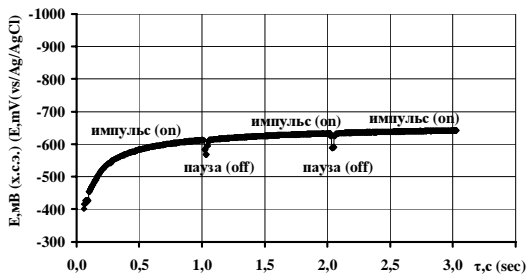


Рис.5. Изменение потенциала $E_{\text{Н}}$ во времени в импульсном режиме I в электролите №2 при плотности тока $i_{\text{к}} 0,1 \text{ A}/\text{дм}^2$
Fig.5. Cathode potential vs time (pulse plating type I) in bath № 2; c.d. $0,1 \text{ A}/\text{дм}^2$

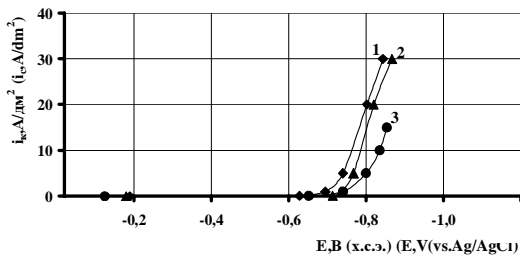


Рис.6. Суммарные катодные поляризационные кривые совместного выделения никеля и водорода в электролите №2: импульсный режим I (кр. 1), импульсный режим II (кр. 2), стационарный режим (кр. 3)
Fig.6. Overall cathode polarization curves for bath № 2: 1. – pulse plating type I; 2. – pulse plating type II; 3. – direct current

Основными свойствами никелевых покрытий, определяющими их функциональные характеристики, являются пористость и микротвердость. Установлено, что количество мелких пор уменьшается с увеличением катодной плотности тока в импульсе. Никелевые покрытия, полученные из ацетатно-хлоридных электролитов в импульсных режимах при $i_{\text{к}}$ выше $15 \text{ A}/\text{дм}^2$, практически беспористые при толщине 9-12 мкм и пере-

мешивании электролита. Это позволяет снизить оптимальную толщину осадка без ущерба защитным свойствам.

Микротвёрдость осадков никеля, полученных при различных режимах импульсного электролиза в электролите №1, находится в пределах от 3,2 до 4,3 ГПа, в электролите № 2 от 2,0 до 3,5 ГПа. Следует отметить, что микротвердость осадков никеля, полученных в импульсных режимах, превышает в 1,5 раза значения микротвердости в стационарном режиме (микротвердость никелевых покрытий, полученных в электролите №1, изменяется от 2,5 до 3,1 ГПа, в электролите №2 от 1,7 до 2,2 ГПа). Такое увеличение микротвердости вероятно связано с изменением условий электрокристаллизации осаждаемого металла при импульсном электролизе.

Выводы

1. Электроосаждение никеля из ацетатно-хлоридных электролитов с концентрацией 0,3 и 0,5 моль/л в импульсных режимах без перемешивания привело к улучшению внешнего вида покрытий (осадки никеля полублестящие с редким питтингом) по сравнению со стационарным режимом.
2. Выход по току никеля в импульсных режимах электролиза незначительно отличается от ВТ в режиме стационарного электролиза и изменяется в пределах от 86 до 91%.
3. Импульсный режим позволяет повышать допустимую катодную плотность тока получения осадков никеля хорошего качества (без питтинга и включений гидроксидов).
4. Скорость осаждения никеля при одинаковых плотностях тока в импульсных режимах ниже, чем в стационарном режиме. Однако в результате увеличения $i_{\text{доп}}$ при импульсных режимах скорость осаждения может быть увеличена в 1,5 раза для электролита №1 и в 1,8 раза для электролита №2.
5. При использовании обоих импульсных режимов и перемешивания электролита получены беспористые никелевые покрытия при толщине осадка 9-12 мкм в отличие от стационарного режима, при котором малопористые покрытия получены лишь при толщине свыше 24 мкм.
6. Микротвердость осадков никеля, полученных в импульсных режимах электролиза превышает в 1,5 раза микротвердость осадков никеля, полученных в стационарном режиме.

Литература

1. Костин Н.А. Гальванотехника и обработка поверхности. М.1992. -1, №1.-С.43.
2. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский В.А. Импульсный электролиз. Киев : Наукова думка,1983.-168с.

Гальванотехника и обработка поверхности

3. Озеров А.М., Кривцов А.К., Хамаев В.А., Фомичев В.Т., Саманов В.В., Свердлин И.А. Нестационарный электролиз. Волгоград: Нижне-Волжское книжное изд., 1972.-159с.

4. Котзия Ф., Коллия С., Спиреллис Н. Гальванотехника и обработка поверхности. -1993.-2, №6.-С.16.

5. Гамбург Ю.Д. Гальванотехника и обработка поверхности. 2003, -11, №4.-С.60.

6. Защита от коррозии. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Ч.1.М.: Изд. стандартов, 1990.-383с.

7. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967.-856с.

8. Бек Р.Ю., Цупак Т.Е., Нгуен Зуй Ши, Бородинина Л.И. Электрохимия, -21, №9.-С.1190.

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

На правах рекламы

Процесс травления печатных плат и регенерации травящего раствора фирмы ELO-CHEM (Германия)

Etching Process of PC Boards and the Regeneration of Etching Solution Supplied by ELO-CHEM Recycling-Anlagenbau GmbH (Germany)

Процесс травления печатных плат обычно сопровождается образованием большого количества опасных отходов, сложных с точки зрения утилизации. Фирма ELO-CHEM предложила технологию травления без подобных недостатков, преимущество которой заключается в том, что травящий раствор регенерируется практически бесконечно (один раствор может работать в травильной машине до трех лет).

Процесс регенерации травящего раствора фирмы ELO-CHEM, реализованный на установке EZ 3000, содержит два цикла, протекающих физически раздельно друг от друга. В первом цикле происходит непрерывное восстановление травильного раствора (*Регенерация I*). Во втором цикле происходит электролитическое восстановление меди из отработанного травильного раствора (*Регенерация II*).

Регенерация I травильного раствора.

Применяемый фирмой ELO-CHEM травильный раствор «CTS- Recycling- Etch» отличается от известных на основе аммиака лишь тем, что используемый обычно хлорид меди заменён на сульфат меди. Хотя это и влечёт за собой уменьшение скорости травления, но даёт возможность осуществления прямого электролиза травильного раствора, во время которого не выделяется газообразный хлор. Потеря скорости почти полностью компенсируется благодаря присадке ELO-Fast 40.

Во время травления металлическая медь растворяется за счет взаимодействия с аммиачным комплексом двухвалентной меди с образованием одновалентной меди. При подаче кислорода одновалентные ионы меди окисляются обратно до двухвалентных, что позволяет использовать относительно небольшое количество травильного раствора в замкнутом цикле. Кислород, необходимый для процесса окисления одновалентной меди, поступает в травильную установку с воздухом при помощи двух инжекторных насосов. Оборудование устроено таким образом, что воздух сначала пропускается через электролизёр, в котором он увлекает за собой возникшие во время электролиза газы: кислород и аммиак.

Регенерация II травильного вещества - электролиз меди.

В модуле регенерации установки EZ 3000 часть травильного раствора направляется в модуль электролиза. Там медь осаждается на катоде, при этом содержание меди в растворе снижается. Электроосажденная медь легко снимается с электродов в виде листа металлической меди после автоматического выключения модуля регенерации. Образовавшиеся на аноде газы кислород и аммиак удаляются из электролизёра и подаются обратно в травильный раствор, поддерживая тем самым процесс обратного окисления одновалентной меди.

Оба цикла отделены друг от друга в пространственном отношении и протекают независимо друг от друга. Функционирование процесса травления и регенерации меди логически связаны между собой.

Координация циклов посредством измерения плотности растворов.

Совместное протекание процессов регенерации I и регенерации II координируется двумя измерителями плотности. Устройство измерения плотности регенерации I контролирует плотность травильного раствора на данный момент времени. Как только заданное значение плотности раствора в травильной машине повысилось, автоматически включается регенерация II (электролиз).

Второе устройство измерения плотности фактически контролирует концентрацию меди в травильном растворе в электролизёре. Концентрация меди во время электролиза снижается. Если значение плотности раствора в электролизере стало ниже заданного, открывается магнитный клапан, который пропускает травильный раствор из травильной машины в электролизёр. Вследствие этого концентрация меди в электролизёре снова становится выше заданного значения. Травильный раствор, который был подан, немного повышает уровень жидкости в электролизёре, после чего восстановленный травильный раствор переливается из электролизёра в травильную машину. Перелитый обратно травильный раствор снижает содержание меди в травильной машине.

Совместное протекание процессов измерения плотности, повышение уровня концентрации меди в электролизёре и разбавление травильного вещества в травильной машине происходит до тех пор, пока идёт процесс регенерации всей меди из отработанного раствора травления. Если обнаружится, что установленное значение плотности в травильной машине стало ниже заданного, электролиз автоматически выключается.

Из вышеизложенного видно, что электролиз происходит только тогда, когда это необходимо вследствие повышенной концентрации меди в травильной машине.

Установка регенерации меди EZ 3000 фирмы ELO-CHEM состоит из следующих частей.

1. Модуль регенерации травильного раствора:

Циркуляционный насос, 2 инжекторных насоса, устройство измерения плотности, устройство контроля значения pH и фильтрация-байпас.

2. Модуль регенерации меди:

Электролизёр с циркуляционным насосом, система подачи охлаждающей воды с регулированием температуры, система контроля уровня, система измерения тока электролизёра, предохра-

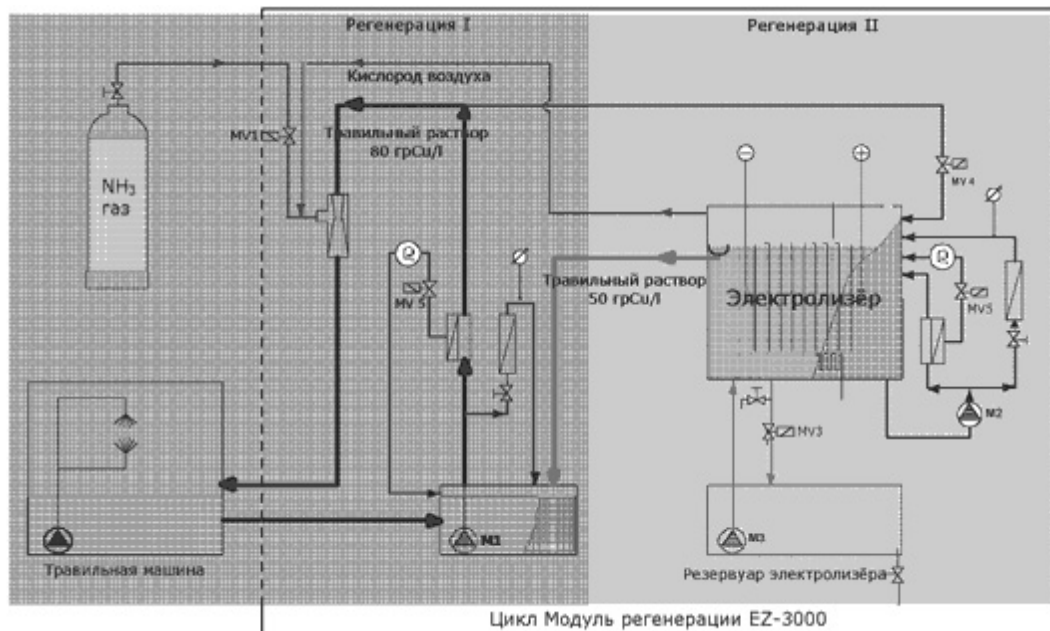
нительный термостат для травильного раствора и контактные выводы для электродов, предохранительный выключатель на крышке электролизёра, система газовой вытяжки газов и устройство обогрева, предназначенное для обогрева во время пауз в работе.

3. Шкаф управления:

Шкаф управления служит в качестве блока управления, трансформатора и выпрямителя. Встроены индикаторы для контроля за температурой травильного раствора в электролизёре, уровня pH и тока электролиза. Также расположены световые индикаторы, предназначенные для контроля процесса и возможного наличия неисправностей.

Производительность регенерации меди модулей регенерации EZ 3000 фирмы ELO-CHEM – приблизительно **2,5 килограмма меди в час**. (Мощность установки с несколькими модулями EZ 3000 больше на соответствующую величину). При очень больших объёмах травления целесообразно применение буферной системы, позволяющей равномерно проводить восстановление раствора и обходиться меньшим количеством установок.

Процесс травления печатных плат и регенерации фирмы ELO-CHEM представлен на следующей схеме:



Регенерация I

- Технологическая схема – 80 гр Cu насыщенный травильный раствор, регенерация I цикл травильной машины
- Технологическая схема – кислород воздуха, вторичное окисление травильного вещества в цикле регенерации I
- Технологическая схема – NH₃ газ, стабилизация pH в цикле регенерации I

Регенерация II

- Технологическая схема – 50 гр Cu насыщенный травильный раствор в электролизере для стабилизации Cu

Технические характеристики установки EZ 3000

1. Травление	
Скорость травления	≈40 мкм/мин с ускорителем Elofast 40; ≈20 мкм/мин без ускорителя
Константа травления	≈±/ - 2,5 мкм/мин (с ускорителем)
Фактор травления	> 3,5 (типично > 3,7)
Температура травления	от 50 °С до 55 °С
2. Электролиз	
Производительность	в среднем 2,5 кг меди/час, максимально 3,0 кг меди/час
Плотность тока	≈12 А/ дм ²
Напряжение	16 x 2,4 В до макс. 16 x 3,0 В (биполярная схема)
3. Общие данные о машине	
Мощность подключения	15 кВт
Вес в порожнем состоянии	700 кг (включая шкаф управления)
Площадь основания	регенератор 1250 x 850 кв. мм.; шкаф управления 600 x 400 кв. мм.
4. Данные о потреблении	
Потребление тока	4,5 кВт /кг меди (осаждение)
Охлаждающая вода	200 л/кг меди (температура 12°С)
Аммиак – газ	≈200 г/кг меди
Ускоритель	≈100 мл/кг меди

За счёт жестко поддерживаемых параметров травления данная система с травильным раствором на основе сульфата меди заменяет существующие широко распространенные щелочные и кислые растворы травления на основе хлорида меди и позволяет одновременно травить платы, изготавливаемые как по **позитивному**, так и по **негативному** методам.

Монтаж установки EZ-3000 прост: система подключается к отстойнику травильной машины и не требует её дополнительной переделки. Один или несколько модулей EZ-3000 фирмы ELO-CHEM будут связаны в закрытом цикле с травильной установкой посредством двух трубопроводов. Травильная установка и модули регенерации могут быть отделены друг от друга в пространстве - их можно устанавливать в разных помещениях или на разных этажах.

Таким образом, продукция фирмы ELO-CHEM - установка EZ-3000 позволяет при травлении достигать следующих результатов:

- использование одного раствора в замкнутом цикле до 3-х лет

- возможность обработки печатных плат как сухим пленочным фоторезистом, так и с покрытием ПОС или оловом на одной травильной установке
- высокая экологичность (полное отсутствие отходов и вредных выбросов)
- простое подсоединение к любым травильным установкам
- точное автоматическое поддержание pH ± 0,1
- восстановление меди вследствие прямого электролиза травильного раствора
- получение меди в виде пластин
- регенерация травильного раствора с помощью кислорода воздуха
- автоматическая система контроля концентрации меди в травильном растворе
- компактный дизайн модульной конструкции (занимает площадь всего около 1,5 кв.м)
- полная автоматизация процесса регенерации.

Заказать установку EZ 3000 можно в компании **ЗАО «Химснаб»** (стр.32).

ELO-CHEM Recycling-Anlagenbau GmbH

Снижение выноса ионов цинка в сточные воды с помощью погружных электрохимических модулей.

I. Хлоридно-аммонийный электролит

Кругликова Е.С., Бабошина В.В., Казакова К.В

Изучен процесс извлечения ионов цинка из хлоридно-аммонийного электролита цинкования и из раствора, моделирующего промывную воду в ванне улавливания после цинкования в данном электролите. Исследуемый раствор находился в катодной камере мембранного электролизера с катионитовой мембраной, препятствующей переносу ионов хлорида в анолит и их последующему разряду на аноде. Показано, что скорость электроосаждения цинка и выход по току зависят от состава раствора и плотности тока. Рекомендованы условия проведения процесса в растворах, соответствующих составу промывной воды в ванне улавливания.

Immersed Electrochemical Modules Reduce the Discharge of Zinc Ions into Waste Water. I. Ammonium Chloride Bath.

Kruglikova E.S., Baboshina V.V., Kazakova K.V.

Removal of zinc ions from reclaim tanks in zinc plating lines where ammonium chloride baths are used becomes possible, if an insoluble anode is separated from the chloride-containing solution by a cation-exchange membrane permeable only for cations.

A two-compartment cell with a cation-exchange membrane was used to study this process. Zinc plating solution (Zn^{2+} 50 g/l, NH_4Cl 220 g/l, H_3BO_3 20 g/l, proprietary additive 40 ml/l) was placed into the cathode compartment and sulfuric acid 100 g/l into the anode one. Amount of zinc deposited was determined periodically (Fig.1) and results obtained were used to calculate the specific deposition rate (Fig.2) and current efficiency (Fig.3).

The electrolysis was carried out at a constant value of current density (0,6, 2,0 and 6 A/dm²) until

the specific deposition rate dropped below 0.01 g/Ah, i.e. current efficiency less than 1%.

Results of the electrolysis have shown both deposition rate and current efficiency are high at the initial stage of the electrolysis when the concentration of zinc ions is still high. Later the diffusion current density which is proportional to zinc ions concentration becomes lower than the actual cathode current density, and the current efficiency starts to fall down progressively. Lead anode turned to be unstable due to insufficient selectivity of the cationic membrane and the transfer of chloride ions into the anolyte (Table 2). For the removal of zinc ions cathode current density should be adjusted to their actual concentration in the solution in order to avoid excessive consumption of electric power.

Процесс электрохимического цинкования занимает первое место в гальванотехнике по масштабам промышленного применения. Среди применяемых в промышленности электролитов цинкования широкое распространение получил слабобоксильный электролит на основе хлорида аммония. Он обеспечивает максимальную производительность в сочетании с высоким качеством покрытий. Однако при его использовании возникают серьезные проблемы с работой очистных сооружений. Сточные воды, поступающие от участка цинкова-

ния, наряду с ионами цинка содержат четырех-пятикратный избыток хлорида аммония.

В результате этого при обработке сточных вод щелочным реагентом ионы цинка образуют растворимые аммиачные комплексы, а, следовательно, не образуют осадок гидроокиси, и остаются в воде, сбрасываемой в городскую канализацию. Это означает, что ионы цинка необходимо удалять из промывных вод участка цинкования до того, как они смешаются с общим кислотно-щелочным стоком и попадут на очистные сооружения. Наиболее эконо-

мичный и технически простой способ решения этой задачи – проведение первой промывки деталей после операции цинкования в ванне с непроточной водой (в ванне улавливания) и извлечение из нее около 99% ионов цинка, занесенных с деталями из ванны покрытия. В итоге – поступление ионов цинка в окончательный сток снизится приблизительно в 100 раз, что, как правило, дает возможность обеспечить выполнение требований по ПДК.

Извлечение ионов цинка из промывной воды в ванне улавливания (рис. 4а - 5) проводят путём электроосаждения на катоде (рис.4а - 4) – листе нержавеющей стали. В качестве анода (рис.4а - 2) используют, например, титан с электропроводным покрытием, который устанавливают в погружной электрохимический модуль (ПЭМ), содержащий раствор серной кислоты. ПЭМ (рис.4а - 1), снабженный катионитовой мембраной (рис.4а - 3), помещают в промывную ванну (рис.4а - 5) напротив катода (рис.4а - 4). Мембрана препятствует миграции ионов хлорида в анодное пространство, их разряду на аноде и, следовательно, выделению газообразного хлора. Вследствие этого на аноде идет лишь выделение кислорода.

Поскольку селективность ионообменных мембран всегда ниже 100%, некоторое количество ионов хлорида под действием электрического тока переходит через мембрану в анолит и затем разряжается на аноде. Образующиеся при этом продукты – газообразный хлор и хлорноватистая кислота, НСЮ, как показывал опыт, быстро разрушали мембраны марки МК-40, производимые отечественной промышленностью. Поэтому до недавнего времени погружные модули устанавливали в ванны улавливания только после цинкования в цинкатых и цианидных электролитах.

Недавно в России было начато производство катионитовых мембран на лавсановой основе, обладающих повышенной стойкостью в агрессивных средах, в частности, в растворах, содержащих хлорноватистую кислоту. Это позволило приступить к разработке процесса извлечения ионов цинка из растворов, содержащих хлорид аммония.

В данной работе были определены основные параметры процесса извлечения цинка путем осаждения его на катоде, с использованием ПЭМ, в котором установлена катионитовая мембрана на лавсановой основе.

В качестве объекта исследования был выбран слабокислый хлористо-аммонийный электролит, получивший распространение в промышленности, а также раствор, моделирующий промывную воду в ванне улавливания после операции цинкования. Наряду с этим была предпринята попытка заменить дорогой титановый анод с электропроводным покрытием более дешевым свинцовым.

Методика экспериментов

Электроосаждение цинка изучали в растворах следующего начального состава:

1)	Zn ²⁺	50 г/л (g/l)
	NH ₄ Cl	220г/л (g/l)
	H ₃ BO ₃	20г/л (g/l)
	Добавка ЦКН-3 (additive)	40мл (ml)
2)	Zn ²⁺	2.1 г/л (g/l)
	NH ₄ Cl	220г/л(g/l)
	H ₃ BO ₃	20г/л (g/l)
	Добавка ЦКН-3(additive)	40мл(ml)

Раствор (1) – один из применяемых в промышленности слабокислых электролитов цинкования, раствор (2) моделирует промывную воду в ванне улавливания после операции цинкования в растворе (1). Состав промывной воды в любой ванне улавливания, работающей без периодических сбросов и долива воды из нее в рабочую ванну, всегда постепенно изменяется в сторону повышения концентрации растворенных веществ до тех пор, пока они не сравняются с соответствующими концентрациями в рабочей ванне. В рассматриваемом случае эти рассуждения справедливы для всех компонентов, кроме ионов цинка, концентрация которых устанавливается на уровне, отвечающем равенству скоростей их заноса с деталями и удаления путем разряда на катоде (рис.4а - 4).

При проведении экспериментов 200-230 мл раствора (1) или (2) помещали в катодную камеру двухкамерного электролизера с катионитовой мембраной на лавсановой основе. В анодной камере находилось ~ 200 мл раствора серной кислоты с начальной концентрацией 100 г/л. Катодом служила никелевая пластина площадью ~ 50 см², анодом – свинцовая пластина с поверхностью ~ 50 см².

В процессе электролиза периодически отбирали пробы католита для определения концентрации ионов цинка, что вело к уменьшению объема католита и суммарного содержания в нем ионов цинка. Дополнительная убыль католита была связана с образованием аэрозоля и испарением воды. Ввиду этого в качестве основной характеристики хода процесса извлечения ионов цинка использовали не изменение их концентрации, а массу выделившегося на катоде металла и рассчитанный на ее основе выход по току.

В каждом эксперименте катодную и анодную камеры заполняли новыми порциями соответствующих растворов и затем проводили электролиз при постоянной силе тока с периодическим отбором проб католита и взвешиванием катода и анода. Электролиз прекращали, когда выход металла по току падал ниже 1 %.

Результаты экспериментов

В условиях постепенно изменяющихся концентрации и объема основной характеристикой процесса извлечения ионов металла из раствора может служить масса выделившегося на катоде осадка (рис.1). Как видно из рис.1, наклон начальных участков кривых, отвечающих разным значениям плотности тока, уменьшается пропорционально росту плотности тока. В дальнейшем, по мере снижения концентрации ионов цинка прирост массы осадка замедляется. С ростом плотности тока это замедление происходит быстрее (кривые 1,2 и 3 на рис.1)

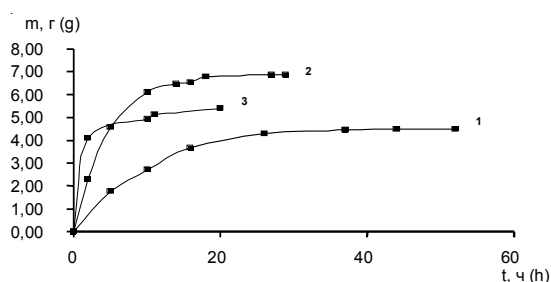


Рис.1 Количество металлического цинка, выделившегося на катоде; катодная плотность тока: 1. 0,6 А/дм²; 2. 2,0 А/дм²; 3. 6,0 А/дм².

Fig.1 Amount of zinc deposited at the cathode, g. 1. 0,6 А/dm²; 2. 2,0 А/dm²; 3. 6,0 А/dm²

Важной характеристикой процесса является также удельная скорость осаждения цинка (рис.2), которая представляет собой основной параметр, определяющий производительность процесса удаления ионов цинка из растворов, а также потребление электроэнергии при фиксированном значении напряжения, подаваемого на установку.

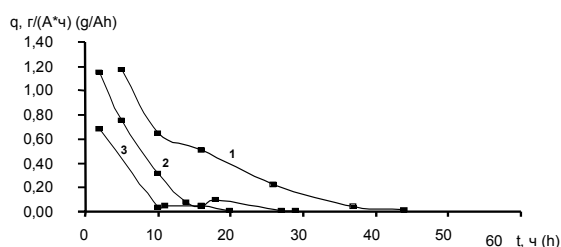


Рис. 2 Изменение удельной скорости электрохимического осаждения цинка в процессе электролиза: 1. 0,6 А/дм²; 2. 2,0 А/дм²; 3. 6,0 А/дм².

Fig.2 Specific zinc deposition rate, g/Ah: 1. 0,6 А/dm²; 2. 2,0 А/dm²; 3. 6,0 А/dm²

Из кривых рис.2 следует, что удельная скорость осаждения растет по мере снижения катодной плотности тока даже для раствора с высокой концентрацией ионов цинка, отвечающей начальным точкам на кривых. С другой стороны, при всех используемых значениях плотностей тока скорость осаждения быстро снижается в процессе проработки раствора, т.е. по мере уменьшения концентрации ионов цинка. Для выяснения природы отмеченных эффектов были рассчитаны значения катодного выхода по току металла, приведенные на рис.3. Из них однозначно следует, что снижение удельной скорости осаждения как с ростом плотности тока, так и по мере проработки раствора, является непосредственно следствием уменьшения выхода по току. Следует отметить, что первая точка на кривых 1 и 2 соответствует 100%-ному выходу по току, а последующее его снижение в процессе уменьшения концентрации ионов цинка, очевидно, связано с появлением диффузионных ограничений. Судя по значениям выхода по току, диапазон плотности тока 0,6-2,0 А/дм² для раствора начального состава лежит ниже предельной плотности тока, а плотность тока 6,0 А/дм² для такого же раствора уже приблизительно в 1,5 раза выше предельной плотности тока, поскольку выход по току при этом составляет около 60%.

Из кривых 1 и 2 на рис. 1 следует, что снижение содержания ионов цинка приблизительно в 2 раза при 0,6 А/дм² достигается за 10 часов, а при 2 А/дм² менее чем за 5 часов. Соответственно, спустя 10 часов выход по току снизится приблизительно в 2 и в 4 раза (вторая точка на кривой 1 и третья на кривой 2 рис. 3).

Рис. 3. Изменение ВТ в процессе электрохимического осаждения цинка (из электролита 1)

1. - 0,6 А/дм²; 2. - 2,0 А/дм²; 3. - 6,0 А/дм².

Fig.3. Current efficiency of zinc (%) as a function of time (h). 1. - 0,6 А/dm²; 2. - 2,0 А/dm²; 3. - 6,0 А/dm²

Для уточнения данных об удельной скорости осаждения и выходе по току цинка в области низких концентраций, соответствующих составу промыв-

ной воды в ванне улавливания, в отдельной серии опытов (Табл.1) начальную концентрацию ионов цинка понизили до 1 г/л, а катодная плотность тока составила 1,0 А/дм², т.е. отвечала промежуточным значениям для кривых 1 и 2 на рис. 2 и 3.

Скорость осаждения цинка и выход его по току при $i = 1,0 \text{ А/дм}^2$ в области низких концентраций, соответствующих составу промывной воды в ванне улавливания, представлены в таблице 1.

Полагая, что при концентрации ионов цинка 1 г/л выход по току 4,2% отвечает скорости электроосаждения, равной предельному току диффузии, последнюю можно рассчитать, используя следующую формулу:

где: i_{Zn} – парциальная плотность тока разряда ионов цинка;
 $i_{пр,Zn}$ – соответствующее значение предельной плотности тока;
 i_{Σ} – суммарное значение катодной плотности тока;
 BT – выход по току.

Рассчитанная таким образом предельная диффузионная плотность тока для концентрации ионов цинка 1 г/л составит около 0,04 А/дм² и в процессе дальнейшего электролиза по мере уменьшения концентрации цинка будет снижаться. Из приведенных расчетов видно, что катодную плотность тока в диапазоне 0,6-2 А/дм² целесообразно использовать лишь для снижения концентрации ионов цинка в электролите или при утилизации пришедшего в негодность электролита цинкования.

При разработке технологии извлечения ионов цинка из промывной воды в ванне улавливания следует иметь ввиду, что максимальная кон-

центрация ионов цинка в последней не должна превышать 1г/л. Только при выполнении этого условия вынос ионов цинка в ванну последующей проточной промывки, а из нее в сточные воды участка, может быть снижен на 97-98%.

Для оптимизации технологического режима процесса извлечения ионов цинка из ванны улавливания целесообразно установить катодную плотность тока на уровне, не превышающем предельный ток диффузии, т.к. в противном случае большая часть потребляемой электроэнергии будет расходоваться на электролиз воды. С другой стороны, сила тока, питающего установку по извлечению ионов цинка из ванны улавливания, должна быть достаточной для выполнения следующего условия: скорость поступления ионов цинка в ванну улавливания должна быть равна скорости их удаления путем электроосаждения на катоде. На установках по извлечению ионов металлов из ванн улавливания сила тока обычно составляет 10-20 А, что соответствует производственной программе участка 1-5 м²/час. Принимая катодную плотность тока 0,1 А/дм² и выход металла по току около 50%, находим величину S катодной поверхности, которую следует использовать в ванне улавливания:

$$S = (10 \div 20) / 0,1 = 100 \div 200 \text{ дм}^2.$$

В традиционной конструкции установки анод размещается внутри погружного модуля, а катод в самой ванне улавливания на расстоянии 20-30мм от мембраны (рис.4а). Это позволяет применить катодные плотности тока выше 1А/дм² даже при невысокой электропроводности промывной воды в ваннах улавливания. Однако при таком взаимном расположении модуля и катода величина катодной поверхности не может превышать площадь мембраны более чем на 10-20%. Чтобы цинк осаждался на катоде с большей поверхностью, расстоя-

Табл.1 Влияние проработки раствора на снижение скорости осаждения и выхода по току цинка. Катодная плотность тока 1,0 А/дм², начальная концентрация ионов цинка 1 г/л.
Table1. Effect of the number of amperehours passed through the solution on the deposition rate and current efficiency. Current density 1,0 А/дм², initial zinc concentration 1 g/l

Количество пропущенного электричества, А*ч Number of amperehours passed, Ah	5,85	8,55	11,7
Масса выделившегося цинка, г Weight of zinc deposit, g	0,3	0,085	0,0025
Удельная скорость электроосаждения, г/Ач Specific deposition rate, g/Ah	0,051	0,031	0,008
Выход по току, % Current efficiency, %	4,2	2,6	0,06

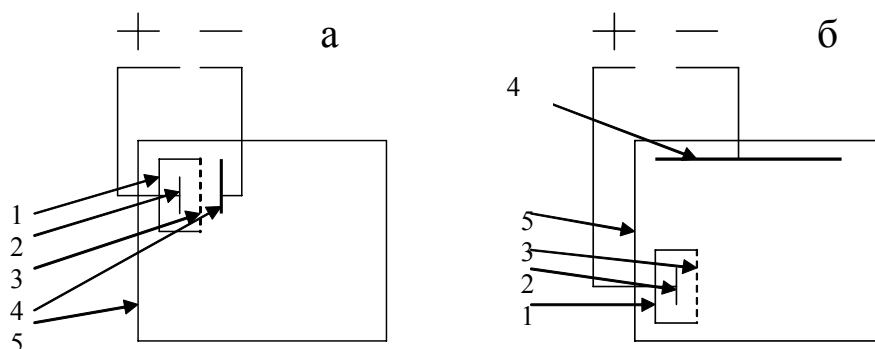


Рис.4. Традиционное расположение погружного модуля с внутренним анодом и внешним катодом (а) и их расположение в ванне улавливания на участке цинкования в хлоридно-аммонийном электролите (б).

1. корпус модуля; 2. анод; 3. мембрана; 4. катод; 5. ванна улавливания.

Fig.4. Conventional location of the immersed module with inner anode and external cathode (a) and their location recommended for the reclaim tank in zinc plating line with ammonium chloride bath (b).

1. immersed module; 2. anode; 3. membrane; 4. cathode; 5. reclaim tank

ние между ним и мембраной должно измеряться десятками сантиметров (рис. 4б). В рассматриваемом случае катодная плотность тока снижается на порядок. А, поскольку удельная электропроводность электролита относительно велика (благодаря высокой концентрации хлорида аммония), это позволяет обеспечить достаточное удаление большого катода от корпуса модуля при сохранении относительно невысокого напряжения, подаваемого на электроды.

Альтернативный вариант конструкции установки, предусматривающий требуемую большую поверхность катода – использование нескольких погружных модулей, расположенных в один ряд параллельно катоду. Однако такой вариант будет экономически оправдан только при замене одного титанового анода, установленного в единственном модуле, несколькими (по числу модулей) свинцовыми.

К сожалению, проведенные с этой целью эксперименты не дали положительных результатов: свинцовый анод не проявил себя достаточно устойчивым (табл. 2). Как уже отмечалось выше, небольшое количество хлорид-ионов всегда проникает в анолит через любую катионитовую мембрану. Очевидно, что, несмотря на разряд на аноде, их содержание в анолите превысило предельно допустимую величину, при которой свинцовый анод еще сохраняет достаточную устойчивость. Это означает, что пока нет эффективной замены используемым в подобных средах титановым анодам.

Испытанная катионитовая мембрана на лав-

Табл.2 Износ свинцового анода в процессе электролиза.

Tabl.2 Dissolution of lead anode in the course of electrolysis

сановой основе показала себя вполне устойчивой и может быть рекомендована для промышленных установок.

Выводы:

1. Процесс электроосаждения можно использовать для извлечения ионов цинка из слабых хлоридно-аммонийных электролитов цинкования и из промывной воды в ванне улавливания.

2. Для снижения концентрации ионов цинка в ванне улавливания и их выноса в сточные воды целесообразно вести процесс при низкой катодной плотности тока, используя катоды с большой поверхностью.

3. В качестве анода следует использовать титан, размещая его в погружном электрохимическом модуле с устойчивой катионитовой мембраной.

**Московский государственный вечерний
металлургический институт, Москва, Россия
Moscow State Institute of Metallurgy, Russia**

Погружные нагреватели ROTKAPPE для ванн марганцевого фосфатирования

Франк Пфойфер

Immersed heaters "ROTKAPPE" for manganese-containing phosphating solutions

Frank Pfeifer

Some advantages of a new "Rotkappe" immersed heater, type "M-TG" ("MAZURCZAK Co.") are discussed. The heater is used for direct electric heating of manganese-containing phosphating solutions.

В ваннах марганцевого фосфатирования образуется осадок на стенках резервуаров и на колбах погружных нагревателей. При этом, на колбах часто образуется пористый осадок толщиной до несколько сантиметров (рисунок).



Обычно осадок можно удалить только механическим способом, что занимает очень много времени. По этой причине идеальным материалом для изготовления погружных колб является материал, который обладает следующими свойствами: не имеет кристаллической структуры; жаростоек; стоек к химическому воздействию и кислотам; гладкий, беспористый; немагнитный.

Именно поэтому был разработан новый погружной нагреватель ROTKAPPE, тип M-TG для прямого электрического нагрева ванн марганцевого фосфатирования. Такой погружной нагреватель соответствует всем выше перечисленным требованиям, что способствует улучшению технологии процесса.

Потребитель получает следующие преимущества:

- на поверхности колб не образуется осадок;
- колбы обладают постоянной высокой удельной теплопередачей;

- снижается количество отходов (нет осадка);
- сокращаются работы по очистке.

Т.к. существует большое количество различных ванн марганцевого фосфатирования с большим перечнем причин, которые приводят к образованию осадка, для начала мы рекомендуем провести испытания нагревателей в имеющихся рабочих условиях. При проведении испытаний необходимо принять во внимание следующие указания по применению погружных колб:

- длина погружной колбы должна соответствовать размеру ванны фосфатирования. Это означает, что конец колбы не должен погружаться в осевший на дно осадок или касаться дна ванны;
- для того, чтобы снизить образование кристаллов на поверхности жидкости, уровень жидкости всегда должен быть постоянен (следует постоянно доливать жидкость в ванну);
- любое загрязнение или первые признаки налета на поверхности колб должны быть сразу же полностью удалены;
- минимальное расстояние между поверхностью колбы и стенкой ванны или следующей поверхностью колбы должно быть не менее 30 мм;
- погружная колба может быть повреждена под воздействием химикатов, если в состав раствора входят фториды, это может произойти и при попадании фторидов в раствор с загрязненными химикатами;
- материал, из которого изготовлены погружные колбы - «Специальное стекло» - хрупкий и не должен подвергаться механическому воздействию, например, ударам.

Таким образом, использование нового нагревателя ROTKAPPE с погружной колбой типа M-TG позволяет решить проблемы, вызванные осаждением осадка на нагревателях, что увеличивает

срок службы нагревателей и ванн марганцевого фосфатирования, позволяет экономить время, связанное с техническим обслуживанием оборудования и удалением осадка.

Компания «MAZURCZAK» постоянно развивает и совершенствует выпускаемую продукцию, что дает возможность решать актуальные и насущные проблемы, связанные с нагревом жидкостей в промышленности. Использование высококачественных материалов, надежность в эксплуатации

и долговечность – вот, что отличает продукцию фирмы «MAZURCZAK». Все это позволяет компании «MAZURCZAK» оставаться одним из ведущих мировых производителей оборудования для нагрева и контроля технологических растворов.

Более подробную информацию о продукции фирмы «MAZURCZAK» можно узнать у официального представителя фирмы в России компании ЗАО «ХИМСНАБ» (стр. 32)(www.chemp.ru).

Шестое международное научно-практическое совещание на базе ООО «Гранит-М»

ООО «Гранит-М» 14-15 ноября 2007 года провело шестое международное научно-практическое совещание «Оборудование цехов гальванопокрытий производства ООО «Гранит-М», очистка сточных вод, технологические процессы нанесения покрытий».

Для участия в работе совещания прибыли более 120 специалистов предприятий и организаций России и стран СНГ.

В первый день работы были заслушаны доклады и сообщения по тематике совещания.

После вступительного слова директора ООО «Гранит-М» Агапова И.И., с большим интересом был заслушан доклад д.х.н., профессора, заведующего кафедрой РХТУ им. Д.И.Менделеева – Кудрявцева В.Н., в котором было рассмотрено современное состояние и перспективы развития гальваники в России и за рубежом. Вопросам реконструкции гальванических процессов был посвящен доклад д.х.н., профессора РХТУ им. Д.И.Менделеева – Харламова В.И.

Дальнейшая программа совещания была разбита на тематические группы: оборудование цехов гальванопокрытий, технологические процессы, очистка сточных вод, что позволило участникам совещания уделить особое внимание той информации, которая их наиболее интересует.

В разделе «Оборудование» были представлены доклады об оборудовании, выпускаемом ООО «Гранит-М» и системах управления данным оборудованием фирмы «МИКО», Тамбов; представлены установки получения деминерализованной воды (ООО «Амазон, Санкт-Петербург»), выпрямительные агрегаты немецкой компании «Befeld Systeme» (Московское представительство «Вопелиус Хеми АГ»), центрифуги для сушки деталей и обезвоживания осадка (ООО «Пензенский завод коммунального машиностроения», Пенза). Представители фирмы «Siebec», Франция совместно с ЗАО «Гальванит», Москва представили насосное и фильтровальное оборудование фирмы.

Ведущие технологические организации: ООО НПП «Экомет», Москва; фирма «Atotech-Chemeta», Литва; ООО «Компания «Сонис», Москва; Компания «Sur Tec», Германия (через Представительство «Вопелиус Хеми АГ» в России); ООО «Гальванические технологии», Н.Новгород осветили в своих докладах в разделе «Технологические процессы» современные разработки в данном направлении.

Вопросы очистки сточных вод были рассмотрены в докладах ООО «Предприятие «Радан», Санкт-Петербург; ООО «Шелл Евразия», Москва; ООО НТК «Процесс», Санкт-Петербург.

Ряд участников совещания, по завершении основной программы, выступили с сообщениями и предоставили слушателям информацию о своих предприятиях и поставляемой ими продукции.

Второй день работы совещания был посвящен знакомству с производимым ООО «Гранит-М» оборудованием. Участникам совещания было представлено:

- автоматизированная двухрядная линия цинкования деталей;
- механизированная автооператорная многопроцессная линия гальванопокрытий с набором ванн ручного обслуживания;
- механизированная автооператорная линия меднения и никелирования деталей;
- емкостное оборудование, системы вентиляции, отдельные ванны ручного обслуживания и линии ванн ручного обслуживания, колокольные установки наливного и погружного типов, барабанные установки и многое другое.

Участники совещания ознакомились с запускаемой в эксплуатацию экструзионной линией производства листовых полимерных материалов, которая позволит ООО «Гранит-М» выпускать листы, полностью соответствующие зарубежным аналогам.

Работа совещания завершилась проведением круглого стола.

Директор представительства ООО «Гранит-М» в Тамбове Г.Б.Барк

**Семинар-практикум
«Итальянские технологии и оборудование- 2007»
(20-30 сентября 2007 г.)**

Московское химическое общество им. Д.И. Менделеева систематически проводит семинары-практикумы по различной тематике с выездом специалистов в европейские страны. Целью таких семинаров является ознакомление с деятельностью и продукцией ведущих предприятий и компаний, установление прямых контактов с ними.

С 20 по 30 сентября 2007г. в Италии был проведен семинар-практикум для специалистов российских предприятий, заинтересованных в приобретении современного гальванического оборудования. Принимающей стороной была компания «Asmega SPA» (г. Падуа), основанная в 1975г. и хорошо известная в России и многих других странах мира как производитель гальванических линий любого типа, предназначенных для нанесения покрытий хромом, анодирования, цинкования, для металлизации пластмасс, печатных плат, для аэрокосмической и автомобильной промышленности и др.

Ведущая роль фирмы «Asmega SPA» на мировом рынке подтверждена не только 85%-ным объемом экспорта продукции, но и сертификатами качества UNJ EN ISO9001 и сертификатом Германии «Fachbetrib WHG19».

Структура производства компании Асмега состоит в исследованиях, проектировании и изготовлении оборудования для нанесения гальванических покрытий – гальванических линий и установок очистки стоков от них. Изготовление практически всех необходимых комплектующих Асмега размещает на специализированных предприятиях смежниках. Сама же производит сборку всего комплекса оборудования и «сухой» тестовый запуск на собственных площадях, монтаж оборудования на площадях заказчика, запуск в эксплуатацию, выдает гарантии и несет ответственность за качество и надежность всего комплекса проданного оборудования и технологии, а также ведет техническое сопровождение в течение всего срока эксплуатации. Программное обеспечение управления и контроля производит сама компания Асмега. Высокие результаты достигнуты Асмегой благодаря эргономичному расположению и рациональному оснащению гальванических линий, внедрению собственных, запатентованных инновационных решений, не говоря уже об исключительно высоком качестве исполнения. Особое внимание Асмега придает надежности работы автоматических сис-



Гальванотехника и обработка поверхности

тем, механические конструкции которых разрабатываются в подразделениях компании.

Гальванические линии компании «Asmega SPA» оснащаются целым рядом систем электронного управления и контроля, что дает возможность выбирать приоритеты для каждого вида обработки. Системы управления позволяют контролировать электрические токи не только каждого несущего подъемника, но и отдельных подвесок; фиксировать производственную информацию и получать диаграммы подъема и перемещения деталей; аналитически контролировать процесс погружения в ванны заготовок и автоматически контролировать техническое состояние оборудования. Примерно 90% своих гальванических линий Асмега, по желанию заказчика, оснащает системами очистки стоков. По требованию заказчика, цикл очистки стоков гальванических линий может быть открытым, т.е. вся очищенная вода сбрасывается в канализацию, и частично или полностью замкнутым, при котором до 95% очищенной воды возвращается обратно в производственный цикл гальванической линии.

Основополагающая концепция технологии гальванопокрытий, которую разработала фирма «Asmega SPA», заключается в том, что гальваническое производство формируется как единое целое, включающее процессы транспорта и подготовки деталей к загрузке на подвески или в барабаны, процессы гальванической обработки деталей в линиях, учет требуемых парамет-

ров, загрузки растворов в ванны, корректирования составов, регенерации и очистки растворов по замкнутым циклам и очистки сточных вод. При этом все процессы жестко согласуются между собой.

С целью ознакомления с действующими гальваническими производствами участники семинара посетили 7 предприятий, на которых установлены линии «Asmega SPA» и применяются технологии, разработанные головной компанией.

Большой интерес у российских специалистов вызвала линия обработки барабанного типа Platexpress, установленная на предприятии «Fosfantartiglio-Rho» (г. Милан), являющимся одним из крупнейших гальванических заводов Италии (объем производства 750 тонн деталей в сутки). Комплекс технических решений, использованных при разработке и изготовлении линий Platexpress позволяет получить более высокую производительность по сравнению с традиционным оборудованием, экономить 30% электроэнергии и добиваться стабильности в получении покрытий высокого качества. Особенным достижением по уменьшению вредных выделений на рабочем месте, а также в атмосфере являются механизмы подъема и перемещения барабанов, используемые в комбинации с автоматическим крышками для ванн. Эти системы являются частью запатентованной технологии покрытия типа Platexpress. На таких линиях абсолютно все ванны закрыты крышками. Так как время обработки в основных ваннах значи-



тельно превышает время промывок, то в эти ванны помещают несколько барабанов, которые последовательно перемещаются в них под крышками. При загрузке и выгрузке барабана крышка открывается, барабан захватывается и поднимается из ванны, под него подводится устройство типа корыта, в которое стекает раствор из барабана, пока он транспортируется над линией в следующую ванну. Крышка немедленно закрывается. Раствор, попавший в корыто, стекает в прежнюю ванну по трубе (в корыте), которая размещена в нужном месте.

Асмегой разработаны и успешно работают на автоматических барабанных линиях системы автоматической загрузки деталей в барабан с их дозированием по массе деталей. Запатентованы и используются в линиях сушильные аппараты, обеспечивающие полное удаление капель жидкости, особенно при необходимости получения хорошего внешнего вида. Для барабанных линий для этого используют аппараты на основе центрифуг.

В щелочных электролитах цинкования используются нерастворимые аноды, а для пополнения раствора цинком применяют генератор цинка. Для слабых кислотных электролитов предложено интересное техническое решение по размещению анодных титановых корзин. Такие корзины шириной до 100 мм повторяют внутренний контур ванны и напоминают скобу. В корзины с помощью специального устройства заг-

ружают рубленые цинковые прутки. Следует отметить, что в процессах меднения, никелирования, т.е. там, где аноды должны быть растворимыми, так же используются титановые корзины с рублеными анодами.

На этом же предприятии функционирует линия барабанного типа для нанесения покрытия сплавом цинк-никель в щелочном электролите. При этом используются генераторы цинка и никеля (последний снабжен анионообменной мембраной), из которых ионы металлов поступают в ванну покрытия через систему дозирования.

Важная информация была получена по пассивации покрытий цинком и сплавом цинк-никель. В Италии пассивация цинковых покрытий в шестивалентных хроматных растворах не производится вообще. Применяются растворы только на основе трехвалентного хрома с последующей обработкой в полимерных композициях. Причем не разделяется, каким способом производится обработка: на подвесках или в барабанах. По утверждению специалистов Асмеги после обработки в полимерной композиции пассивные пленки, полученные в растворах хрома (III) устойчивы в течение 1000 часов в камере соляного тумана. Обработка в полимерных композициях производится на отдельно стоящих небольших линиях после полной просушки покрытых деталей.

При посещении предприятия «Croma SPA» (г. Бергамо) участники семинара ознакомились с автома-



Гальванотехника и обработка поверхности

тической линией металлизации пластмассовых деталей для автомобилей хромом (хим Ni-Cu кисл.-Cu-Ni мат.-Ni блест. – Cr декор.).

На гальваническом заводе «Paini-Pogno» (г. Новара) работает автоматическая линия (карусельного типа) двойнослойного никелирования и последующего хромирования на подвесках латунных изделий для сантехники (водопроводные краны и смесители). На заводе «Bossini-Montichiari» (г. Брешия) работает линия кареточного типа, на которой наносят многослойные покрытия на латунные детали сантехники. Процесс заключается в нанесении двух слоев никеля и одного слоя хрома. На российских специалистов произвела впечатление система очистки рабочих растворов и сточных вод и реализация удачных решений по регенерации и очистки от Cr^{6+} , а также система упаковки готовой продукции.

Не менее интересным явилось посещение предприятий-партнеров «Asmega SPA», являющихся поставщиками вспомогательного оборудования. Так, фирма «R.C.V.s.r.l.» (г. Виченцина) производит электронные выпрямители типа «R.C.V.» и специальное оборудование. Выпрямители по желанию заказчика могут быть изготовлены в любом исполнении: блочно-модульном со счетчиком ампер-часов и без него. Встроенные цифровые контрольно-измерительные приборы позволяют иметь точную настройку по силе

тока и напряжению. Настройка может осуществляться как в автоматическом режиме, так и в ручном.

На фирме «Im Finishing systems» (г. Бельведер) российские специалисты увидели комплекс сушильного оборудования (центрифуги вместе с манипулятором, работающие в автоматическом режиме), устройства для дозирования и взвешивания деталей, оборудование для ультразвукового обезжиривания и полирования, в том числе для мелких ювелирных изделий.

Посещение в г. Монза компании «SIMPEC srl», смежника компании «Asmega SPA», позволило ознакомиться с очистными сооружениями, в комплекс которых входят накопители стоков, реактивные емкости с дозаторами, отстойник, блок напорной фильтрации, узел обезвоживания осадка. Очистные сооружения выполняются в полностью автоматическом режиме.

Владелец компании «Simpec» считает, что замкнутые циклы в установках очистки стоков не во всех случаях экономически оправданы: иногда могут потребоваться чрезмерно большие текущие затраты и могут быть получены новые виды отходов, требующие поиска нестандартных путей утилизации.

Для основной очистки сточных вод «Asmega SPA» использует как химические методы (реагенты), так и физико-химические (коагуляцию, тонкослойное отстаивание, уплотнение осадков, фильтрацию). При необходимости более глубокой очистки сточных вод



широко используется ионообменный метод и в редких случаях процессы обратного осмоса. В замкнутых системах и при регенерации растворов повсеместно применяются методы вакуумного выпаривания.

Отличительной чертой систем очистки сточных вод, сбрасываемых после очистки в канализацию или в водоемы, является сравнительно небольшие объемы стоков (например, не более 5 м³/час). Простейшая схема из увиденных заключается в том, что на общую очистку направляется два потока: хром-содержащий и кислотнo-щелочной, содержащий медь и никель. Другие воды не требуют очистки от металлов. Хром-содержащие воды направляются на восстановление хрома, после чего соединяются с кислотнo-щелочными и производится их общая нейтрализация с введением коагулянта. Из тонкослойного отстойника «сотового» типа осадок в виде суспензии подается в уплотнитель, где самопроизвольно сгущается, после чего периодически подается в рамный фильтрпресс. Осветленная вода, содержащая органические вещества, из отстойника и фильтрпресса проходит через угольный фильтр, после чего сбрасывается в канализацию.

При необходимости возврата части воды в производство станции очистки оснащаются выпарными аппаратами, ионообменными установками, дополнительными фильтрами.

В ряде случаев (например, на фирме «SIMPEC») производят раздельное очищение стоков после ванн хромирования: после первой промывки стоки направляются на реагентную очистку, после второй – на ион-

нообменную очистку и выпаривание, после чего концентрат возвращается в ванну хромирования.

В целом, все участники семинара-практикума отметили очень удачную программу, предусматривающую за короткий срок (6 дней) ознакомление:

- со стратегией одной из ведущих мировых фирм «Asmega SPA», направленной на создание наиболее легкого в работе, максимально простого, гибкого и маневренного оборудования с учетом специфики работы;
- с взаимодействием фирмы «Asmega SPA» со смежными предприятиями;
- с европейскими технологиями гальванических процессов;
- с решением экологических проблем.

Работа семинара позволила получить максимум полезной практической информации, установить рабочие отношения специалистов Италии и России, познакомиться с особенностями Северной Италией.

Участники семинара высказали пожелание Московскому химическому обществу им. Д.И. Менделеева расширить эту форму работы.

Настоящий краткий отчет составлен на основании материалов, предоставленных участниками семинара-практикума Р.Н. Журавлевой (ОАО «Ритм» ТПТА г. Тверь), А.Б. Свиридовым (ВГУП ПО «Север» г. Новосибирск) и Р.М. Шайдуллиным (ООО «Сатурн» г. Набережные Челны).

**Персоналии
Personality
80 лет профессору Полукарову Ю.М.**



Исполнилось 80 лет патриарху отечественной электрохимии, выдающемуся специалисту в области электрохимии металлов, доктору химических наук, профессору, члену-корреспонденту РАН Юрию Михайловичу Полукарову.

Поступив в аспирантуру Института физической химии РАН СССР в 1949 году, Юрий Михайлович и сегодня продолжает работать в этом институте. За 58 лет он прошел путь от аспиранта до директора института, причем руководить институтом ему пришлось в самые тяжелые для российской науки годы (1988–2002). Несмотря на все трудности, Юрий Михайлович провел коллектив через все испытания, сохранив основное его ядро и обеспечив устойчивую работу института.

Более тридцати лет Ю.М.Полукаров руководил лабораторией строения поверхностных слоев ИФХ РАН, в течение ряда лет был главным редактором журналов «Защита металлов» и «Электрохимия»; членом редколлегии этих журналов, а также (со дня основания) журнала «Гальванотехника и обработка поверхности» Юрий Михайлович является и сейчас. Ю.М.Полукаров председатель Московского отделения Российского Химического общества им.Д.И.Менделеева, член Международного электрохимического общества, руководитель межинститутского семинара «Наночастицы и процессы самоорганизации».

Будучи блестящим ученым и эрудитом, Юрий Михайлович с самого начала своей научной деятельности уделял также первостепенное внимание разработке новых методик и развитию приборной базы. Всё это позволило ему стать лидером отечественной науки об электрохимии металлов, а руководимой им лаборатории стать ведущей в области создания основ электрохимического и автокаталитического осаждения металлов и сплавов.

Ю.М.Полукаров является автором сотен оригинальных публикаций в ведущих научных журналах. Его всегда отличала широта взглядов и способность увидеть общее в частном, желание и умение проникнуть в суть и детали явлений, генерировать новые идеи и постановку новых проблем. Под руководством Юрия Михайловича и им лично был получен ряд уникальных результатов, касающихся магнитных свойств электрохимически полученных сплавов и поставлен ряд вопросов, определивших на многие годы развитие этой области науки и техники. Изучены начальные стадии электрокристаллизации, выделение металлов в самых разнообразных условиях, в том числе при сверхвысоких плотностях тока, изучены аморфные осадки, осадки с разнообразными неметаллическими включениями, выделение металлов при нестационарных и импульсных режимах, роль ионов промежуточной степени окисления, послеэлектро-

лизные релаксационные процессы в осадках и многое, многое другое. Наряду с фундаментальными исследованиями Юрий Михайлович много внимания уделял и уделяет работам прикладного характера, которые всегда были связаны с результатами его фундаментальных исследований. Здесь и автокаталитические покрытия металлами и сплавами, полислойные осадки, магнитные сплавы и выполняемые в последние годы оригинальные и чрезвычайно актуальные работы по исследованию электроосаждения хрома из электролитов на основе его трехвалентных соединений.

Уже будучи директором академического института, несмотря на огромную загруженность, Юрий Михайлович всегда находил время для воспитания и обучения молодежи как в своем институте, так и читая лекции и передавая свои уникальные знания студентам кафедры технологии электрохимических производств Российского химико-технологического университета им Д.И.Менделеева.

Ученики, коллеги и друзья сердечно приветствуют Ю.М.Полукарова в день его восьмидесятилетия, поздравляют с этой знаменательной датой и желают многих лет жизни, крепкого здоровья и творческого долголетия!

Yu.M. POLUKAROV IS 80

Doctor of Science, corresponding member of the Russian Academy of Science Prof. Yu.M. Polukarov is an outstanding specialist in the field of electrochemistry of metals.

For almost thirty years he has been a head of the Lab of Structure of Surface Layers in the Institute of Physical Chemistry (Russ. Acad. Sci.), for a number of years has been an Editor-in-Chief of "Protection of Metals" Journal, more than for 10 years he headed the edition of the «Electrochemistry» Journal, he is member of editorial board of "Electroplating and Surface Treatment" Journal, from 1988 to 2002 was the director of the Institute of Physical Chemistry. He was also a part-time professor at the Mendeleev University, an author of hundreds of publications in the leading scientific journals.

From the very beginning of his scientific career Yu.Polukarov paid considerable attention to a technique of experiments and development of the instrumental base. The development of a method of electron microscopy, and later also of a scanning tunnel microscopy at the Institute is intimately connected to his name.

Prof. Polukarov integrates in himself the knowledge of the theory with a talent of an experimenter. Going through his publications, one can find many original and attractive experimental solutions.

The development of the knowledge in electrochemical deposition of alloys and experimental research in this area made by Yu.Polukarov and under

his management in 50-60-ies were a great advance in this field. While the majority of activities in this area were empiric, Prof. Polukarov for the first time has considered the process from the point of view of a modern thermodynamics and electrochemical kinetics. So the fundamentals of that approach to these electrochemical processes were established and subsequently have allowed to receive a lot of new metallic systems.

A number of unique results were obtained for the magnetic properties of the deposited alloys and a number of problems solved determining for many years the development of all this area.

Under his management the research of crystal lattice defects in electrochemically deposited metals (copper, nickel and silver) were made for the first time. This series of work has resulted in the creation of general conception of formation of metastable and defect structures in the course of the electrocrystallization. In 1966 he had got his Dr. Sci. degree on this subject. In the subsequent period the early stages of the electrocrystallization of metals under different conditions were studied, including superhigh current densities. The amorphous deposits with miscellaneous nonmetallic impurities, deposition of metals under non-steady and pulse conditions, the role of ions of an intermediate valency, relaxation processes in deposits and much other objects and problems were also studied.

Among more recent work the electrodeposition of chromium from solutions of its trivalent compounds should be mentioned. He has appeared that the oxalic ion has a steady complex with Cr (III) and has thus very much high speed of an electron jump. The use of a new ligand – of oxalate ion has allowed to deposit - corrosion-resistant, decorative and thick deposits of chromium and its alloys with high current efficiency and high stability of solutions.

Dr. Polukarov headed the Institute of physical Chemistry over a hard period of its history. The Director had to face a large number of problems, and nevertheless, Dr. Polukarov has managed to lead all stuff through these troubles, having ensured a stable functioning of Institute during all these years very difficult for Russian science.

Already being the Director of Institute, he always found time for education and training of youth and even instructed them, how to prepare the replicas for the electron microscopy, how to clean and adjust a microscope, to put in order the vacuum installation, to calculate an X-ray diffractogram, to write the review or a paper for a conference. He also has an ability to create in a person motivation for research work and for the achievement of success.

We wish Yu.Polukarov long and healthy life, new ideas and achievements.

Colleagues and pupils of Prof. Yu.M.Polukarov

75 лет профессору Виноградову С.Н.



Исполнилось 75 лет со дня рождения известному электрохимику профессору, доктору технических наук, заслуженному деятелю науки Российской Федерации, заведующему кафедрой «Химическое машиностроение и электрохимические производства» Пензенского государственного университета Станиславу Николаевичу Виноградову.

Научную работу В.Н.Виноградов начал в студенческие годы в Ивановском химико-технологическом институте под руководством заведующего кафедрой ТЭП профессора, д.т.н. Л.Л. Кузьмина и свое первое научное выступление по результатам НИР сделал на научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава института.

После окончания института трудовую деятельность начал в 1955 году мастером гальванического цеха Пензенского велосипедного завода. В 1959 году С.Н. Виноградов перешел работать в научно-исследовательский электротехнический институт, где прошел путь от инженера до заместителя главного технолога, руководившего научно-исследовательскими секторами отдела. Здесь он выполнил работу на соискание ученой степени кан-

дидата технических наук, которую успешно защитил в 1969 году в МХТИ им. Д.И. Менделеева. И в том же году был избран по конкурсу на должность заведующего кафедрой «Химия», затем стал возглавлять кафедру «Химическое машиностроение и электрохимические производства», где и работает по настоящее время. В 1972 году ему присвоено ученое звание доцента, а в 1988 году ученое звание профессора, является действительным членом Академии инженерных наук.

В 1981 году С.Н. Виноградов успешно защитил докторскую диссертацию «Электроосаждение, свойства и применение сплавов палладия» в МХТИ им. Д.И. Менделеева. Им впервые был разработан ряд гальванических сплавов палладия, в том числе с никелем, кобальтом, висмутом, индием и др. На многих примерах электроосаждения сплавов палладия было показано влияние комплексобразования ионов металлов на кинетику и механизм разряда ионов металлов.

С.Н. Виноградов создал в университете научную школу и успешно разрабатывает перспективные направления по проблемам в области электроосаждения сплавов.

Легирование палладия различными металлами позволило значительно улучшить физико-механические свойства покрытий. Для ряда сплавов повышается микротвердость и износостойкость, снижается коэффициент трения покрытий при сохранении низкого значения переходного электросопротивления. Использование покрытий сплавами палладия вместо чистых благородных металлов в радиоэлектронной промышленности позволяет значительно повысить качество и долговечность изделий и снизить расход благородных металлов.

В настоящее время С.Н. Виноградов является видным ученым и организатором науки, труды которого широко известны научной общественности нашей страны и за рубежом.

На протяжении 35 лет совместно с Приволжским Домом знаний ежегодно проводит Всероссийские, Международные и Зональные конференции, являясь председателем оргкомитета конференций «Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов». Является руководителем аспирантуры, по окончании которой аспиранты успешно защищают кандидатские диссертации. Виноградов С.Н. - автор свыше 250 научных статей, 15 авторских свидетельств, сделал 70 докладов на Международных и Всероссийских конференциях.

В 1998 году ему присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки РФ».

Работая в должности заведующего кафедрой, он уделяет много внимания учебно-воспитательному процессу, учебно-методической и научно-исследовательской работе. Он автор 9 учебных пособий по химическому машиностроению и технологии электрохимических производств.

С.Н. Виноградов является председателем секции «Химия и химическая технология» Приволжского Дома Знаний, членом редколлегии научного журнала «Гальванотехника и обработка поверхности».

Коллеги по работе

N. Vinogradov is 75

Prof. S.N. Vinogradov was 75 in July 2007. At present time he is a head of the Department at Penza State University. Stanislav Vinogradov's research career started at Ivanovo Institute of Chemical Technology, where he was a student. After the graduation in 1955 he joined Penza Bicycle Factory

as a foreman at the plating shop. In 1959 he joined the Electrotechnology Research Institute where reached the position of a head of division and made his thesis for a degree of a Candidate of Science presented at the Mendeleev Institute of Chemical Technology in 1969. Then he became a head of the Department at the Penza State University. At that period he developed a number of alloy coatings deposition processes: several palladium-based alloys, including Pd-Ni, Pd-Co, Pd-Bi, Pd-In, etc. Prof. Vinogradov S.N. continues now to develop this promising area. He has shown that the use of palladium alloys instead of pure precious metals allows to reduce their consumption and improve the quality and service time of electronic devices. Prof. Vinogradov S.N. is a prominent scientist whose creative work and contribution to technical progress are well-known in Russia and other countries.

His colleagues and friends congratulate him on the occasion of his 75s and wish him further success in his work.