

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Содержание №3 за 2008 год

Осаждение металлов и сплавов	Успехи гальванотехники. Обзор мировой специальной литературы за 2006-2007 гг. <i>Елинек Т.В.</i> Коррозионностойкие гальванические покрытия на титане. <i>Елистратова К.Н., Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Харламов В.И.</i>
Химические покрытия	Осаждение химических никель-медь-фосфорных покрытий с пониженным содержанием меди. <i>Моргунов А.В., Скопинцев В.Д.</i>
Экология	Утилизация отработанных растворов химического никелирования электрохимическим методом. <i>Кругликов С.С., Казакова К.В., Плешивцева А.М.</i> Электроизвлечение меди из сернокислого промывного раствора ванны улавливания на проточные изоэлектропроводные углеродные волокнистые электроды. <i>Варенцов В.К., Юсин С.И., Варенцова В.И.</i>
Вопросы и ответы	О качестве покрытий при цинковании
Дискуссия	К вопросу о терминах «кроющая способность» и «рассеивающая способность». <i>Виноградов С.С., Кругликов С.С.</i>
Персоналии	Памяти Николая Александровича Овечко
Хроника	Отчёт о первой региональной Научно-практической конференции «Инновации в гальванотехнике. Промышленная экология» г.Калуга

Успехи гальванотехники*
Обзор мировой специальной литературы за 2006-2007

ГОДЫ

Елинек Т.В.

**Advances in Metal Finishing - An Assessment of the
International Literature 2006-2007**

Jelinek T.V.

**Fortschritte in der Galvanotechnik - Eine Auswertung der
internationalen Fachliteratur 2006-2007**

Jelinek T.W.

В 14 млн. iPod, в 60 млн. мобильных телефонов, которые были проданы перед рождеством 2006 года, для бесперебойного функционирования используются конструктивные элементы со штепсельными контактами, которые не могут быть изготовлены без гальванических технологий. В каждом автомобиле более 3000 деталей подвергаются обработке поверхности, на большую часть которых нанесено гальваническое покрытие. Во многих других сферах гальванические покрытия играют исключительную роль при предотвращении трибологических проблем, для придания деталям способности к пайке, для магнитных накопителей и т.п. [515]. Годовой оборот, связанный с обработкой поверхности и гальванотехникой, оценивается в 6-7 миллиардов евро. Технология обработки поверхности является быстрорастущей отраслью, с постоянным ростом в 5-10% за последнее время, и трендом, который по официальной оценке может удерживаться на протяжении нескольких будущих лет.

В исследованиях и разработках подтверждается способность техники обработки поверхности создавать возможность разделения функций между объемом детали и ее поверхностью, особенно, если необходимо создать облегченную конструкцию, сэкономить энергию и в многочисленных инновационных проектах, таких, например, как миниатюризация [185, 221, 292, 310]. Так, к примеру, в микрогальванопластике можно варьировать граничные условия обработки металлов, что даёт дизайнерскую и конструкционную свободу. Нанотехнология, с ее возможностями формирования наноструктур и придания материалам совершенно новых свойств, стала движущей

силой в исследованиях гальванотехников. Значение исследований, необходимых для реализации такого рода проектов (замыслов), в большей мере осознают высшие учебные заведения и НИИ [703, 707, 856, 857], которым оказываются приоритеты в сфере образования [188, 278, 280].

Достижения в технологии гальванических покрытий имеют особое значение в связи с их широким использованием в самых различных областях. Гальваническое производство должно соответствовать всем современным требованиям – оно должно быть автоматизировано, безопасно для окружающей среды, продукция должна быть требуемого качества, а персонал – обладать необходимым профессионализмом. На сегодняшний день новыми разработками занимаются гальванические компании, фирмы-поставщики гальваническим предприятиям, научно-исследовательские учреждения и отдельные группы.

Примерно так можно вкратце охарактеризовать некоторые важные аспекты дальнейших разработок в гальванотехнике, которые были выявлены при анализе публикаций в 38 специальных журналах за 2006-2007 годы. Из них 23 изданы на немецком языке, 6 - на английском, 4 - на русском, 2 - на польском и по одному журналу на французском, итальянском и румынском. В отличие от предыдущих лет, в некоторых изданиях доля статей о технологических новшествах и докладах об их применении на практике выросла. В этой связи часто описывается конкретная продукция определенного изготовителя или поставщика. Такое представление имеет своей целью косвенную рекламу для собственной продукции. Несмотря на это, она зачастую могут быть интересна и специалисту.

1. Важнейшие задачи

Важнейшие общепризнанные проблемы, о которых пойдет речь, можно разделить на две группы. К первой - в области исследований и развития принадлежат актуальные и приоритетные нанотехнологии, которые приводят к ряду своеобразных проблем, но и обещают множество принципиально новых решений. Необходимость целенаправленной замены химикатов, материалов и процессов путем различных нововведений также принадлежит к этой группе. Второй аспект, выявленный на основании публикаций, тесно связан с проблемами технологии, предприятий и менеджмента.

1.1. Нанотехнологии

Кристаллические структуры нанобласти отличаются от структур микрообласти тем, что обладают существенно большей площадью поверхности межфазных границ, благодаря чему возможно формирование материи с измененными химическими и механическими свойствами. Это придает наносистемам особое значение в сфере покрытия поверхности. Под наноповоротностью подразумевают такие покрытия, в которых в поверхностном слое материала образуются такого типа наноструктуры, как, например, при быстром замораживании. Наноструктуры могут возникать, если на поверхность материала нанести наноразмерный слой, например, электролитически, лакированием или другим способом. Такие покрытия могут проявлять повышенные коррозионную и износостойкость и другие новые свойства, которые уже сейчас находят всевозможные новые применения и можно говорить, что всё это ведёт к образованию наноиндустрии [628,648].

Практическое применение наносистем требует систематических исследований и изучения основополагающих фактов, технологий производства и применения, так как необходимые методы и технологии не традиционны прежде всего из-за незначительных размеров частиц. Это касается также исследований в области, например, специальной нанометаллографии [616] и применения атомно-силовой микроскопии [178]. Подобные изыскания начинают координироваться в мировом масштабе и проводиться комплексно в рамках соответствующих организаций [406, 407]. В гальванотехнике, где при химическом никелировании наноструктуры небыло известны, тоже необходимы исследования базисных положений, чтобы уметь целенаправленно их использовать [703]. При формировании нанокристаллических частичек, например меди (нано порошка), используют метод электроосаждения [24]. Их можно получать и механически в специально разработанных шаровых

мельницах с перемешивающим устройством [225, 226]. При получении наночастиц в золь-гель процессах применяют ультразвук, чтобы разрушить большие частицы и избежать агломерации [424], или используют добавки (ПАВ) [479, 696]. Нанопоры в пленке оксида алюминия формируются при комбинации механической обработки и многократного оксидирования и полученные системы используются, например, как переносчики катализаторов или при производстве батарей [657]. Новый развивающийся недорогой метод получения наноканалов (наноканалов) размером до 50 нм, внедряемых в полимерные материалы, делает возможным менять специфические свойства последних, например, формировать устойчивые к атмосферным воздействиям лаки [182], или получать ударопрочные прозрачные лаки [434].

Несмотря на то, что исследования основ нанотехнологии еще идут полным ходом, уже сообщается о растущем практическом значении. К возможным благодаря нанопокрываниям новым свойствам поверхности принадлежит так называемая супергидрофобность, при которой нанокристаллические структуры отталкивают капли воды [282]. Процесс, называемый также catalytic-clean-effect (каталитически чистящий эффект), достигается тем, что загрязняющие частицы смешиваются с плотно прилегающим водным слоем и смываются [364]. Применение оксида кремния в золь-гель процессе получения эмали позволяет повысить её кислотостойкость и устойчивость к загрязнению [302]. Золь-гель покрытия на стали, цинке, алюминии и магнии представляют собой общепризнанную альтернативу шестивалентному хроматированию не только при предварительном, но и при последующем лакировании [28, 128]. Предварительное фосфатирование выгодно заменяется так называемым нанокерамическим покрытием, которое делает возможным получение на нём тончайшего лакового покрытия [100]. В случае алюминия с помощью тончайшего нанопокрывания от 50 до 500 нм (без разрушения естественного оксидного слоя) достигают таких же результатов, как и с хромированным (хромом(VI)) микрослоем [139]. Для магния недостаток естественного оксидного слоя компенсируется остеклованным слоем оксида кремния в виде наночастиц [391].

Наночастицы модифицируют свойства лаковых и порошковых покрытий, например, наночастицы из серебра теряют антимикробные свойства [74, 683, 659]. Другие наночастицы улучшают антикоррозионные свойства полимерных покрытий [421]. Сложности со склеиванием оцинкованных и хромированных конструкций устраняются при применении клеев с наночастицами [98, 630]. Наночастицы оксида кремния или глинозема поз-

воляют отказаться от хлора и брома в противопожарном покрытии [314].

При струйном нанесении лаков с дорогими наночастицами серебра достигается ощутимый экономический эффект [91]. Нанолаки с высокой стойкостью к царапанью и малой склонностью к загрязнению наносятся с применением распространённых методов [426,699]. Инструменты с композиционным покрытием с алмазами показывают повышенные твердость и срок службы, если в качестве матрицы применен нанокристаллический никель [19]. Смазочные материалы годятся и при высоком давлении, если к ним добавлена смесь из наноразмерных оксидов кремния, алюминия и плазмообогащенный графит [397]. Лаки, содержащие металлически легированный оксид титана, могут проявлять каталитические свойства в процессах деструкции вредных веществ [602].

1.2. Замена вредных для окружающей среды веществ

Запрет на применение определенных металлов и химикатов, который введён различными предписаниями Евросоюза, ELV, RoHS, WEEE (ИИЭР (США)), IPCC и пр. [268, 493], касается и многих испытанных и совершенных методов и процессов в гальванотехнике. В связи с возникшей необходимостью замен многих процессов, электролитов и покрытий возникают вопросы, которые часто обсуждаются в специальной периодике на протяжении ряда последних лет.

Растущей проблемой является перспектива полного запрета на применение шестивалентного хрома, который до настоящего времени вообще считается одним из основных элементов в гальванотехнике и металлообработке поверхности. Причина запрета интерпретируется по-разному. Так, указывается на трудности утилизации шлаков при переработке металлолома и избавлении от шлама, содержащего хром [266], или необходимость защиты персонала [752], занимающегося регенерацией хрома [269]. Проблема касается не только европейских автомобилестроителей, но и всех остальных, поставляющих соответствующую готовую продукцию в Евросоюз.

В качестве замены «шестивалентного» хромирования цинкового покрытия предлагаются варианты пассивации в составах на основе хрома(III), нанесения покрытий сплавами цинка и сверху органическим покрытием, или плакирование. Хотя такие технологии и удовлетворяют техническим требованиям, тем не менее, удорожают продукцию и требуют капиталовложений в новые технологии [207, 433]. Получение в устройствах барабанного типа толстослойных пассивных плёнок с наночастицами диоксида кремния создаёт

меньше экологических проблем [522]. Вместо пассивации в растворе, содержащем хром(III), в США предпочитают метод пассивации, предложенный в US-Navy, в растворе на основе хрома(III) и цирконатов, хотя он и не обладает всеми свойствами, присущими хромированию [211]. Кроме того, в США полагают, и с этим можно согласиться, что и хром(III) также следует запретить, и рекомендуют предприятиям переходить на чернение при низких температурах [266].

Отказ от хромирования создаёт особые проблемы для резьбовых соединений, ведь многие важные технологические свойства резьбы меняются при использовании новых видов обработки и изменении структуры поверхности. Поэтому в будущем все соединения, определённые прежними инструкциями, необходимо заново исследовать и решить, где можно использовать программы моделирования, разработанные с этой целью [296, 458].

Как альтернатива хромированию на базе хрома(VI), применяемому в качестве предварительной обработки алюминиевой поверхности перед лакированием, предлагается хром(III)-пассивирование и процесс нанесения покрытий на основе цирконатов. Для повышения прочности и жаростойкости, например, сковороды, применяется бесхромовый метод электролитического нанесения электрокерамического покрытия (Electro Ceramic Coating) оксида титана [220]. Конверсионное покрытие без хрома, наносимое особым способом, предлагается использовать при изготовлении испарителей систем климатконтроля в автомобилях [307].

Для защиты от точечной [питтинговой] коррозии в медьсодержащих сплавах алюминия вместо хромирования применяют анодное оксидирование [773].

В США рассматривается возможность запрета самого процесса хромирования как такового, а для получения декоративных хромовых покрытий на медь-никелевом подслое предлагается переходить на хром(III)-электролит [520], или на сплав кобальт-цинк [519]. Кроме того создана специальная рабочая группа (Hard Chromium Alternative Team), которая исследует свойства термически напыленного сплава WC-CoCr в качестве альтернативы твёрдому хрому [740]. Функциональные (износостойкие, твёрдые) хромовые покрытия часто можно заменить композиционным никелевым покрытием [775]. Вместо хромирования полимерных материалов предлагается напылять на них слой алюминия, наносить химическое серебро с прозрачными лаками, либо, что дешевле, покрывать порошком [383].

Среди органических покрытий также имеются ограничения – запрещён коррозионно-стойкий пигмент – фосфат цинка, зачисленный

в категорию опасных веществ. Его заменяют наполнителем, например слюдой, защищающей от коррозии механически [242].

Помимо хрома (VI) есть и другие опасные соединения, которые согласно упомянутой директиве не должны больше использоваться. Правда, на сегодняшний день для большинства запрещенных электролитов предлагаются растворы для замены. Назовем самые важные: безаммонийный электролит для сплава палладий-никель, белая бронза не должна содержать свинец [755], сплавы на основе благородных металлов не должны содержать никель, 18-каратное золото не должно содержать кадмий, а электролиты не должны содержать свободный цианид [769]. За исключением лишь некоторых случаев, достичь необходимых свойств только заменой электролитов практически нельзя, и почти всегда появляется необходимость дальнейшей доработки электролитов, процессов или покрытий [201]. Представляет интерес также предложение заменить внушающий опасения с экологической точки зрения процесс нанесения фосфатных экструзионных слоёв, используемых при обработке металлов давлением, в том числе при волочении и вытяжке, на TiHfCrN – покрытия, полученные методом PVD [441, 741]. В ряде публикаций рассматривается проблема свинцовых вентиляционных труб [344, 353, 807].

1.3. Проблемы гальванических предприятий

Растущее значение гальванических покрытий приводит к тому, что они становятся частью постоянно увеличивающихся объёмов серийно выпускаемой продукции. Поэтому необходимо, чтобы технология производства гальванических покрытий на предприятии соответствовала всем требованиям современной продукции и учитывала возможное повышение требований. Благодаря связанной с этим необходимости постоянно привносить новшества, улучшения и инновации, сама гальваническая продукция в целом стала движущей силой в развитии гальванотехники, создании новых гальванических процессов и их применении. Само собой, это отражается на деятельности специальной периодической литературы, в которой описываются и обсуждаются выше упомянутые проблемы.

Промышленные предприятия (прежде всего большие) отказываются от гальваники, чтобы сосредоточиться на основной выпускаемой продукции. Детали для нанесения гальванических покрытий в большинстве случаев передаются на специализированные гальванические заводы или на автономные гальванические цехи, благодаря чему возникают отношения, которые необходи-

мо регулировать на основании законов [354]. Совсем по-другому должна функционировать форма аутсорсинга (когда одна компания передаёт часть бизнес-процессов на обслуживание другой), при котором гальванотехникой позволяют заниматься провайдеру, так называемой внедренной фирмен-интегратору [492, 688]. Это, помимо других возможностей, позволяет внедрять гальванические методы в технологический процесс [234]. Чтобы удалось оптимально разрешить тесно с этим связанные и затратные вопросы логистики, разрабатывается новое программное обеспечение [44]. Гальванические заводы, которые теряют способности к инновациям, должны быть готовы к тому, что их рейтинг может снизиться [405]. Как этому можно противиться, показывают американские гальванические заводы, которые ограничивают объём заказов от одного клиента максимальным количеством в 20 процентов [852].

Чтобы удовлетворить ожидания своего заказчика, гальванические предприятия должны ставить перед собой задачу постоянного роста производительности при полном соответствии качества продукции. Оба подпункта требуют, чтобы гальваническое предприятие по возможности заблаговременно получало от заказчика все данные о требованиях к покрываемой продукции для возможности соответствующего планирования [679]. Сейчас, благодаря разработанному программному обеспечению, в котором запрашиваются и сохраняются все необходимые технические характеристики и информация касательно заключаемых сделок, своевременно учитываются новые директивы [42]. Оптимизированные с помощью компьютерной визуализации [341, 660, 663] планы формируют всесторонне рационализированное производство и опираются на так называемые десять заповедей, содержащих такие правила поведения и меры, как, например, непрерывное, постоянное улучшение и пр. [46].

Затраты можно уменьшить, если, например, при стравливании окалины в струях кислоты (при подходящем виде орошаемой поверхности), размещение и число форсунок оптимизируют описанным методом [194]. Все другие установки тоже должны пройти оптимизацию [664]. Обработать поверхность полуфабрикатов (заготовок, отдельных частей детали) в большинстве случаев проще, чем обрабатывать готовую деталь целиком [217, 233, 300, 739].

Стоимость продукции снижается, если электролит можно регенерировать, особенно это важно, поскольку затраты на утилизацию постоянно растут [271]. При непостоянном объёме производства пытаются уменьшить расходы по заработной плате, нанимая гальваников на усло-

виях временной или частичной работы [274, 284]. Иногда, вследствие возрастающего обоснованного негодования на увеличение «выходных» бумаг предприятий, рекомендуется прибегнуть к помощи хорошего специалиста по документации [626, 704].

Поскольку затраты на энергию (и не малые) также отражаются на бюджете, с ней по возможности следует обращаться бережливо, в частности при выборе энергоносителя [281, 624, 627], применении соответствующей теплоизоляции [157] и выборе соответствующих токопроводящих устройств [637]. Вероятно, можно немного выиграть, используя охлажденную воду, благодаря рециркуляции с применением холодильников с атмосферным воздухом или градирни [283]. От тепловых потерь из-за чрезмерных испарений помогает широко применяемая облицовка [490]. При отоплении помещения можно экономить, если (как показывается на примере лакировальной установки) в помещении температурный режим устанавливается отдельно, наряду со всевозможными способами поддержания чистоты воздуха [495]. Большой экономии энергии достигают также, если отводимый и подводимый воздух подается централизованно по воздушным теплообменникам [531], применяется стеклянная изоляция [572] или предпринимаются меры, которые предложены в руководствах, разработанных в [587, 710]. Правильная предварительная обработка, процессы и лаки с необходимыми соответствующими температурными обработками – это следующее решение по экономии электроэнергии [595].

Что касается использования предприятиями поставщиков промежуточной продукции (в том числе и гальванической), надо взглянуть, прежде всего, на США, где это наиболее распространено из-за глобализации задачи [142, 666, 667], которую хотят устранить, например, путем точной калькуляции [665] или концентрации на узкой специализации [459]. Во Франции существует мнение, что автомобильная промышленность медленно теряет свои главные позиции как клиент гальванической промышленности, отдавая их авиастроению [460]. При нежелательной конкуренции путем плагиата, сейчас можно потребовать страховку союза промышленников [507].

2. Применение гальванических и других покрытий и процессов

2.1. Технологии покрытия поверхности в автомобилестроении

Автомобильная промышленность – не только важнейший потребитель гальванических и иных технологий покрытия поверхности, но и инициатор развития гальванотехники. Так, ранее направление развития гальванических процессов

было связано с ускорением процессов и снижением стоимости продукции, а теперь упор делается на исследование функциональных покрытий с управляемыми свойствами и процессов без использования химикатов, запрещенных к применению мировым сообществом [563].

В сфере применения декоративных гальванических покрытий, очевидно, что хромирование снова востребовано [385]. В качестве поверхностного слоя гальванического покрытия, очевидно, подходит сатин-никель, который в связи с проблемой хрома (VI) можно комбинировать с Zn-Co или Zn-Bi-покрытиями [771]. Применение функциональных гальванических покрытий, например, твердым хромом, делают возможным повторное использование деталей двигателей после ремонта [396]. Для элементов соединений следует использовать Zn-Ni-покрытие для предотвращения водородной хрупкости или покрывать слоем цинковых пластинок – плакировать цинком, что объясняется желательностью замены токсичного никеля [680]. Поршневые кольца следует обрабатывать смесью оксида железа и силиката натрия [786].

Требования сохранения в течение длительного времени хорошего внешнего вида относятся, прежде всего, к области органических покрытий, например к прозрачным лакам, которые должны быть устойчивы к царапанию, влиянию внешней среды, должны быть способны к «самозаживлению» (регенерации) – такие покрытия получают уже сегодня с помощью нанотехнологий [597, 745]. Выравнивание оттенков лака на деталях, которые поставляются разными фирмами, – вопрос применения подходящих лаков не только исключительно для сравнения [541, 592, 832].

Для адаптации к форме кузова линию лакирования можно оптимизировать с помощью специального программного обеспечения [245, 246]; кроме того, для лакирования применяют программы, которые позволяют полностью контролировать качество продукции [48]. Применение лака специального состава позволяет уменьшить толщину наносимого слоя, тем самым снизить стоимость покрытия [68]. Установки для нанесения покрытий конструируют индивидуально для каждого случая [69, 256], такая же ситуация и с установками для лакирования погружением [245]. Сложные для покрытия места, например, такие как места с глубокими полостями в покрываемых деталях, необходимо покрывать с помощью роботов [73]. Анализ ошибок показывает, что сушку и обжиг лака лучше всего организовать при условиях, проверенных на практике [247].

Следующее условие – экономия электроэнергии на предприятиях автомобилестроения – подразумевается самым важным среди прочих.

Оно, например, требует применения комбинации материалов, которые фиксируются на обрабатываемой поверхности с помощью клея [629]. Для цилиндров из алюминиевого сплава (используемого для снижения веса) требуется износостойкий слой композиционного никелевого покрытия [124]. Экономия энергии в моторной технике увеличивается благодаря целенаправленной обработке шлифованием геометрических форм деталей и функциональных поверхностей в двигателе [113].

Обязанность предоставления гарантии на автомобиль также тесно связана с аспектом обработки поверхности. В этой связи важным, например, являются исследования по замене хромирования цинковых покрытий, нанесённых на соединительные элементы, а это существенный вклад в достижении желаемой защиты от коррозии [154]. Способствуют этому также консервирование автомобилей на мойках горячим воском [367,698] и разработка оптимальных мастик (замазок, герметиков) для ремонта лакового покрытия [593]. Специальные лаки с силиконовыми присадками защищают диски колес от загрязнений [821]. Срок службы деталей двигателя увеличивают, применяя комбинации различных видов обработки поверхности, например DLC-покрытия на тарелке клапана [151]. Чтобы не нарушалось функционирование деталей двигателей и агрегатов, должна быть задана определенная техническая чистота [702].

2.2 Солнечная техника, инструментальная техника, электроника, медицина и другие области

Используемые для получения солнечной энергии поверхности обладают высокими абсорбционными и низкими эмиссионными способностями и изготавливаются на алюминиевой подложке чернением с промежуточным никелевым слоем [16]. Не содержащий кремния солнечный элемент основывается на комбинации покрытий проводников и полупроводников, осаждаемых гальванически [222].

Инструменты из твердых сплавов для горячей штамповки при высоких температурах обладают длительным сроком эксплуатации, если их поверхность модифицируют сочетанием плазменного азотирования, композиционного хромирования и PVD-покрытий [39]. Для повышения твердости режущих и полирующих инструментов, применяемых для обработки минеральных материалов, на поверхность инструментов методом плазменного напыления наносят композиционные покрытия на основе сплавов меди с карбидами вольфрама, ванадия, хрома, молибдена [239]. Срок эксплуатации, коррозионную и износостойкость сталей для холодной обработки можно повысить, если дополнить покрытие карбидом титана галь-

ванически нанесенным покрытием никель-титан [655]. Износостойкие супернитридные покрытия без внутренних напряжений получают методом PVD [134]. Применение инструментов с облагороженной поверхностью уменьшает долю расходов в производственном процессе [399]. Что касается инструментов с алмазным покрытием на гальванической связке, то – как вытекает из исследований – при их изготовлении необходимо принимать во внимание установленные правила [537].

Эффективность применения листового металла (в частности, в автомобильной промышленности) как полупродукта, намотанного на барабаны, в большой мере зависит от состояния его поверхности, например, от соответствующего способа консервации [40]. Это относится, прежде всего, к так называемым многофазным сталям, которые разработаны совместно несколькими производителями сталей для облегчения конструкций, в частности, автомобиля, и которые снабжаются тонкими антикоррозионными лаковыми покрытиями, гальваническими цинковыми или легированными цинковыми покрытиями или новейшими, полученными специальным методом цинк-магниевыми покрытиями [130, 140, 184, 240, 241, 318, 518, 567, 573, 854].

При ремонте – например, самолетов – находят применение все методы, от электролитического хромирования до анодирования алюминия [61, 408]. Детали машин достигают высокой стойкости при нанесении на них износостойкого покрытия из карбида титана с гомогенными внедренными частицами твердых веществ [216]. При ремонтных работах значимость обработки поверхности по-прежнему высока [717].

Покрытия из благородных металлов для контактов в электронике сегодня принадлежат к важнейшей продукции гальванотехники. На необходимость прогрессирующей миниатюризации и экономии путем снижения стоимости в этом секторе гальваника отвечает улучшением процессов осаждения и уменьшением цены [119, 766]. Особое значение придается селективному осаждению и осаждению в барабанах на мелкие детали [801]. Важно то, что в каждом случае подбирается подходящий сплав из благородных металлов [802]. Особенно экономно потребление благородных металлов, если использовать индивидуальные контактные свойства [803].

К многочисленным применениям обработки поверхности в медицинской технике принадлежат золь-гель-покрытия со слоем соединений из оксида алюминия для улучшения прочности зубных протезов [215]. Путем применения плазменно-ионных имплантатов можно улучшить коррозионную износостойкость костных имплантатов

без увеличения их объема [276]. Антимикробные покрытия, например, серебром, должны также регулярно тестироваться на эффективность их действия указанным в статье методом и корректироваться в случае необходимости [317]. Для оптимизации функций винтовых соединений на их поверхность наносят многослойные покрытия с различными свойствами, в этом случае требуются специальные методы транспортировки таких деталей с тем, чтобы при этом избежать повреждений [295].

Для современных стальных систем, которые благодаря сварке и специальной обработке приобретают комплексные свойства, существует специально разработанная механическая техника создания швов с полупустым заклепками, подходящая ко всем обрабатываемым деталям [714].

В большей части продукции соединительные элементы составляют около 40 процентов рабочих деталей, поэтому большинство нововведений принадлежат к возможностям их оптимизации, а также к особенно важным задачам рационализации [715].

Сообщается об антикоррозионном слое для оборудования по очистке дымовых газов [133] и получении твердых антифрикционных покрытий

молибденом с борнитридом [214]. Плазменное напыление пористого медного покрытия позволяет повысить эффективность теплообмена до десяти раз [313]. В области оружейной техники, например, для защиты поверхностей вертолетов и др. транспортных средств предложен двухкомпонентный лак на базе полиуретана, который устойчив к воздействию химического оружия, обеззараживая его [382, 604]. Для предупреждения замерзания материалов летательных аппаратов созданы оптимальные составы смесей [571].

В микросистемной технике модифицированные способы микроформования служат для производства шестеренок [532]; микророботам, оснащенным новыми разработанными микромоторами, гарантируется достаточная точность при монтаже [494].

Приводится информация о специальных материалах, которые находят применение в микрохимии [575]. Трехмерные детали получают с помощью Систем Автоматического Проектирования (САП) [670].

*Продолжение следует....
To be continued...*

Коррозионностойкие гальванические покрытия на титане

Елистратова К.Н., Смирнов К.Н., Григорян Н.С., Харламов В.И.

Высокая прочность, легкий вес и хорошая коррозионная стойкость обуславливают широкое применение титана в различных отраслях промышленности для изготовления приборов и конструктивных элементов, предназначенных выдерживать большие нагрузки. Вместе с тем, существует проблема анодного «запираания» титана, которая не позволяет применять его в электрических схемах, эксплуатирующихся в некоторых коррозионных средах. В качестве электропроводных и коррозионно-стойких покрытий на титановые элементы предложено использовать двухслойные покрытия Ni (10 мкм) – Au-Co(0,5 мкм) или Ni (10 мкм) – Rh (0,1 мкм).

Corrosion resistant coatings on titanium

Elistratova K.N., Smirnov K.N., Grigoryan N.S., Kharlamov V.I.

Titanium is widely used in industry for the manufacture of instrumentation and construction elements which can withstand high mechanical loads due to its high mechanical strength, low weight and good corrosion resistance. However there is a problem of “locking” for titanium which does not allow to use titanium in electrical circuits operating in certain corrosion environment. In the present work a selection of some electroplated coatings on titanium surface was done which should ensure required conductivity of the system and can resist anodic dissolution at polarization of 0,5 volts in sea or fresh water. It was shown that at low currents corrosion process on the specimens with nickel coatings proceeds with oxygen depolarization and corresponding anodic reaction is dissolution of nickel (Fig.2a). If the specimens had thin Rh or Au-Co coatings the dissolution of Ni was localized in the pores of these coatings and corrosion currents become lower (Fig.2б,в). Corrosion currents are decreased two times by Au-Co coatings and nearly 40 times by Rh coatings. In the presence of high concentration of chlorides active dissolution of nickel was observed. The signs of nickel corrosion become visible already after 9 hours

of tests (Fig.4a), and after 20 hours there was practically no nickel on the surface of titanium resulting in the sharp increase in the electrical resistance of the system (Fig.5a). Oxidation of chloride ions leading to the formation of ClO_4^- ions is a major anodic reaction on the specimens which had insoluble Rh or Au-Co coatings. Dissolution of nickel in the pores of the coatings still continued and it could be seen on the photos of the surface (Fig.4б). In the case of Rh coatings the rate of nickel dissolution in the pores was very low and no corrosion products could be seen on the surface (Fig.4a). In fresh water same type current-time curves were observed in both fresh and sea water (Fig.6), however the magnitude of the current was considerably lower in fresh water and was about 40–60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Nevertheless single nickel coating should not be recommended for practical use since it was completely stripped away after 10 days when the current dropped practically down to zero (Fig.7, curve 1). Results obtained show that 10 μm of Ni + 0,1 μm of Rh or 10 μm of Ni + 0,5 μm of Au-Co (0,1% Co) may be recommended as a protective coatings on titanium parts which will be used as stable conducting element in electrical devices.

Введение

Гальванические покрытия широко используются в различных отраслях промышленности. В ряде случаев гальванические покрытия должны обладать одновременно высокой коррозионной стойкостью и электропроводностью, обеспечивая тем самым длительную и надежную эксплуатацию ответственных приборов.

К таким приборам относятся подводные акустические маяки, предназначенные для обнаружения специальными поисковыми средствами утерянных вследствие аварии в водной среде различных объектов - регистраторов информации летательных средств и надводных кораблей («черные ящики»), контейнеров с дорогостоящим грузом, предметов, представляющих экологи-

ческую опасность при их повреждении или предметов с ограниченным временем пребывания в водной среде.

Данные приборы должны обеспечивать надежную передачу радиосигнала в водной среде (пресной или морской) на глубинах до 6000 м во всех климатических зонах Мирового океана. Электротехническое и радиопередающее оборудование акустического маяка размещается в герметичном корпусе цилиндрической формы, выполненном из высокопрочного титанового сплава.

Одним из важнейших элементов прибора является кнопка-замыкатель, которая также изготовлена из титана. При попадании в электропроводную среду (морская или пресная вода) происходит замыкание электрической схемы прибора, корпус которого становится катодом, а кнопка-замыкатель – анодом. Конструкция и элементная база прибора должны обеспечивать протекание через кнопку-замыкатель анодного тока величиной не менее $7,5 \text{ мкА/см}^2$ при напряжении $0,5 \text{ В}$ в течение длительного времени. Однако при анодной поляризации на поверхности титановой кнопки-замыкателя в исследуемых коррозионных средах быстро формируется оксидная пленка, вследствие чего резко возрастает сопротивление в электрической цепи и прибор перестает вырабатывать радиосигналы.

Целью настоящей работы являлся подбор гальванических покрытий, наносимых на рабочую поверхность титановой кнопки-замыкателя, которые должны обеспечить необходимую электропроводность системы, а также не растворяться при анодной поляризации в морской или пресной воде. При разработке технологии необходимо учитывать, что сборочные размеры прибора не позволяют наносить гальванические покрытия суммарной толщиной более 15 мкм .

Для исследований были выбраны покрытия родием и сплавом золото-кобальт ($0,1-0,2 \%$ Co), так как они обладают высокой коррозионной стойкостью в различных средах, а также широко применяются в радиоэлектронной промышленности. Составы электролитов и условия электролиза для нанесения указанных покрытий были разработаны ранее в РХТУ им. Д.И. Менделеева [1-4].

Методики экспериментов

Предварительная подготовка поверхности перед нанесением гальванического покрытия заключалась в последовательном обезжиривании и травлении титановых образцов в растворах, применяемых в промышленности [5].

Никелевое покрытие толщиной $9-10 \text{ мкм}$ наносили непосредственно на титан из сульфатно-хлоридного электролита никелирования состава,

(г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 250; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 50, H_3BO_3 45; ЦКН-11 15 мл/л; ЦКН-12 1,0 мл/л; ЦКН-14 8 мл/л при t 55°C и i_k 4 А/дм^2 .

Покрытия родием и сплавом золото-кобальт наносили на никелевый подслоя. Покрытие сплавом золото-кобальт, содержащее $0,1-0,2\%$ Со и толщиной $0,4-0,5 \text{ мкм}$ осаждали из электролита состава (г/л): $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 2,0; $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,5; KH_2Cit 25 при t 25°C и i_k 1 А/дм^2 . Родиевое покрытие толщиной $0,10-0,12 \text{ мкм}$ осаждали из сульфатного электролита, содержащего Rh (по мет.) 2 г/л , H_2SO_4 50 г/л , ЦКН-140 10 мл/л при t 25°C и i_k 1 А/дм^2 .

После нанесения гальванических покрытий образцы подвергали термообработке в атмосфере воздуха в течение 2 часов при температуре 200°C .

Электрические свойства покрытий исследовали с помощью установки, приведенной на рис.1. В качестве коррозионных сред использовали кипяченую водопроводную воду, имитирующую пресную, и 5%-ный раствор NaCl. Испытания проводили при постоянном напряжении $0,5 \text{ В}$. Величину тока в электрической цепи фиксировали с помощью микроамперметра. Для построения графиков использовали измеренную величину силы тока, отнесенную к геометрическим размерам образца.

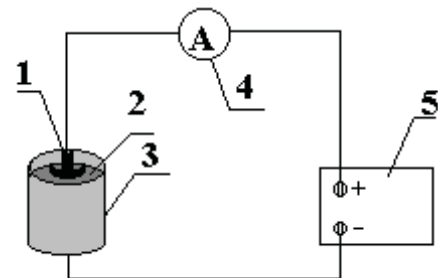


Рис 1. Принципиальная схема установки для определения электрических свойств покрытий в коррозионных средах.

1. – опытный образец; 2. – коррозионная среда;
3. – титановая емкость; 4. – микроамперметр;
5. – источник тока.

Fig.1. Device for the determination of electrical properties of the coatings in corrosion media: 1. – specimen; 2. – corrosion media; 3. – titanium container; 4. – microammeter; 5. – current source

Величину токов коррозии определяли методом поляризационных измерений [6].

Результаты экспериментов и их
обсуждение

Выбранные гальванические покрытия - никель, родий и сплав золото-кобальт имеют высокую электропроводность и не пассивируются в исследуемых коррозионных средах. В отличие от родия и сплава Au-Co, никель в отсутствие и при наложении анодной поляризации растворяется, особенно в средах, содержащих Cl^- .

Для оценки и прогнозирования коррозионного поведения гальванических покрытий были проведены поляризационные измерения и построены коррозионные диаграммы, представленные на рис. 2. Установлено, что потенциал коррозии (в отсутствие внешней поляризации) титанового образца с никелевым покрытием имеет наименее положительное значение (0,02 В). При нанесении на никель покрытия сплавом Au-Co толщиной 0,5 мкм величина $E_{\text{кор}}$ образца практически не изменяется. Наиболее заметное смещение $E_{\text{кор}}$ в область положительных потенциалов (до 0,09 В) происходит при нанесении на никель родиевого покрытия толщиной 0,1 мкм (рис. 2).

Поляризационные кривые показывают, что при небольших токах коррозионный процесс на образцах с никелевым покрытием протекает с кислородной деполяризацией, а анодной реакцией является реакция растворения никеля. Ток коррозии в этом случае составляет 2,4 мкА (рис. 2а). На образцах с тонкими покрытиями Rh или сплавом Au-Co процесс растворения никеля локализуется в порах и токи коррозии снижаются (рис. 2 б,в). Следует отметить, что для образцов с покрытием Au-Co $I_{\text{кор}}$ уменьшается всего в 2 раза, в то время как для образцов с родиевым покрытием - почти в 40 раз. Такое различие в степени воздействия на коррозионный процесс трудно объяснить различной пористостью покрытий. По-видимому, защитный эффект родиевого покрытия усиливается за счет пассивации незакрытой в порах поверхности никелевого подслоя.

Электрические характеристики и коррозионное поведение титановых кнопок-замыкателей с нанесенными покрытиями исследовали при постоянном напряжении 0,5 В в морской и пресной водах. В морской воде, обладающей высокой электропроводностью, величина тока в цепи, отнесенная к геометрическим размерам исследуемых образцов, составляет 350-420 мкА/см² (рис. 3, 5). Наиболее резкое увеличение плотности тока происходит в первые 3-5 мин после начала испытаний, что связано с активацией рабочей поверхности анода (кнопки-замыкателя) (рис. 3).

Несмотря на то, что величина тока для всех систем приблизительно одинакова, она характеризует скорости протекания разных реакций, в

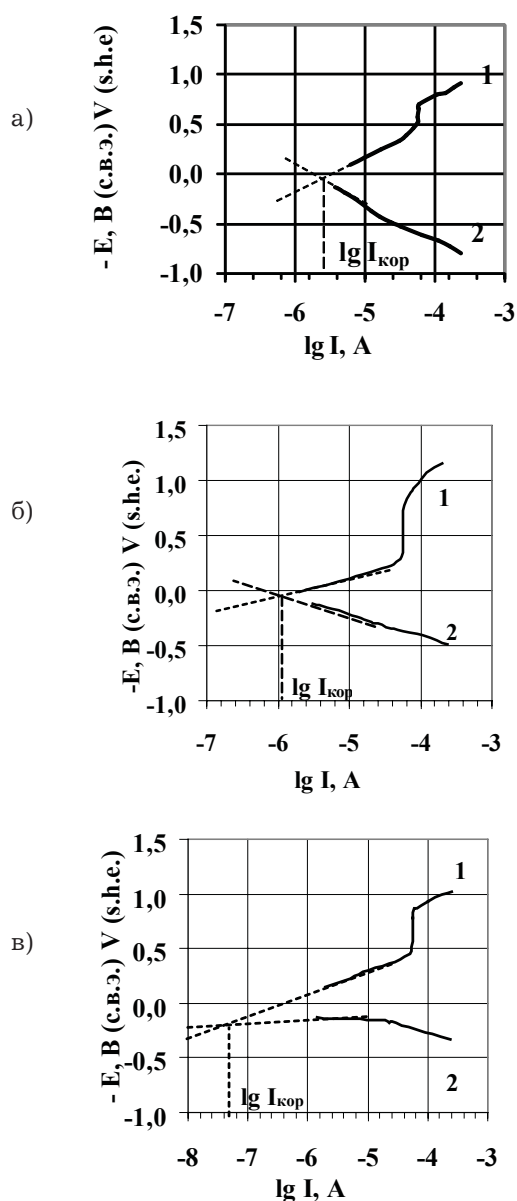


Рис. 2. Коррозионные диаграммы титановых образцов с гальваническими покрытиями в 5 %-ном растворе NaCl.

1. – катодные поляризационные кривые;

2. – анодные поляризационные кривые

а) Ni (10 мкм); $I_{\text{кор}}$ 2,4 мкА; $E_{\text{кор}}$ 0,02 В;

б) Ni (10 мкм) + Au-Co-0,1 (0,5 мкм); $I_{\text{кор}}$ 1,12 мкА;
 $E_{\text{кор}}$ 0,025 В

в) Ni (10 мкм) + Rh (0,1 мкм); $I_{\text{кор}}$ 0,06 мкА; $E_{\text{кор}}$ 0,09 В;
 t 23 ± 2 °С, vE 10 мВ/с

Fig. 2. The corrosion diagrams of electrodeposited coatings on titanium in 5% NaCl solution

1. – cathodic polarisation curves;

2. – anodic polarisation curves.

а) – Ni (10 μm); $I_{\text{кор}}$ 2,4 μA; $E_{\text{кор}}$ 0,02 V;

б) Ni (10 μm) and Au-Co-0,1 (0,5 μm); $I_{\text{кор}}$ 1,12 μA;
 $E_{\text{кор}}$ 0,025 V;

в) Ni (10 μm) and Rh (0,1 μm); $I_{\text{кор}}$ 0,06 μA; $E_{\text{кор}}$ 0,09 V;
 t 23 ± 2 °C, vE 10 mV/s

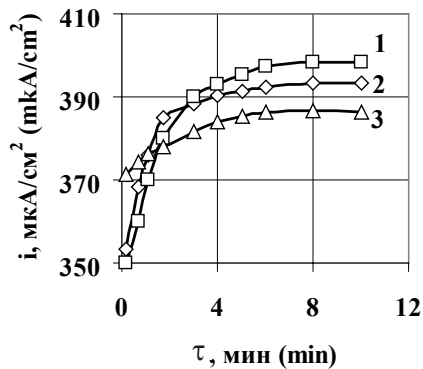


Рис. 3. Зависимость величины анодного тока от времени в 5%-ном растворе NaCl титановых образцов с гальваническими покрытиями при постоянном напряжении 0,5 В. 1. – Ni (10 мкм); 2. – Ni (10 мкм) + Au-Co 0,1 (0,5 мкм); 3. – Ni (10 мкм) + Rh (0,1 мкм).

Fig. 3. Dependence of anodic c.d. on time for the electrodeposited coating on Ti under constant voltage is 0,5 V in 5 % NaCl solution, $t = 23 \pm 2$ °C. 1. – Ni (10 μm); 2. – Ni (10 μm) and Au-Co 0,1 % Co (0,5 μm); 3. – Ni (10 μm) and Rh (0,1 μm)

зависимости от вида покрытия. В среде, содержащей высокую концентрацию Cl⁻, при выбранных условиях происходит активное растворение никелевого покрытия. Следы коррозии никелевого покрытия заметны уже после 9 часов испытания (рис. 4а). Примерно через 20 часов испытаний при средней плотности тока 400 мкА/см² на поверхности детали практически не остается никеля, открытая часть поверхности титана контактирует с коррозионной средой и резко возрастает сопротивление системы (рис. 5а).

На нерастворимых (в исследуемых коррозионных средах) покрытиях родием или сплавом золото-кобальт основной анодной реакцией является реакция окисления ионов хлора [7, 8]. Вместе с тем в порах покрытия сплавом Au-Co продолжается растворение никеля, что подтверждается фотографиями поверхности деталей (рис. 4б).

В случае родиевого покрытия скорость растворения никеля в порах очень мала и визуально следов коррозии на поверхности деталей не обнаружено (рис. 4в). На протяжении всего времени испытаний в системе практически отсутствуют колебания тока (рис. 5б, кр. 2). Таким образом, на двухслойном никель-родиевом покрытии подавляющая часть тока идет на реакцию окисления ионов хлора.

В отличие от морской воды пресная вода имеет низкую электропроводность. Исследования показали, что в пресной воде характер зависимости величины плотности тока от времени аналогич-

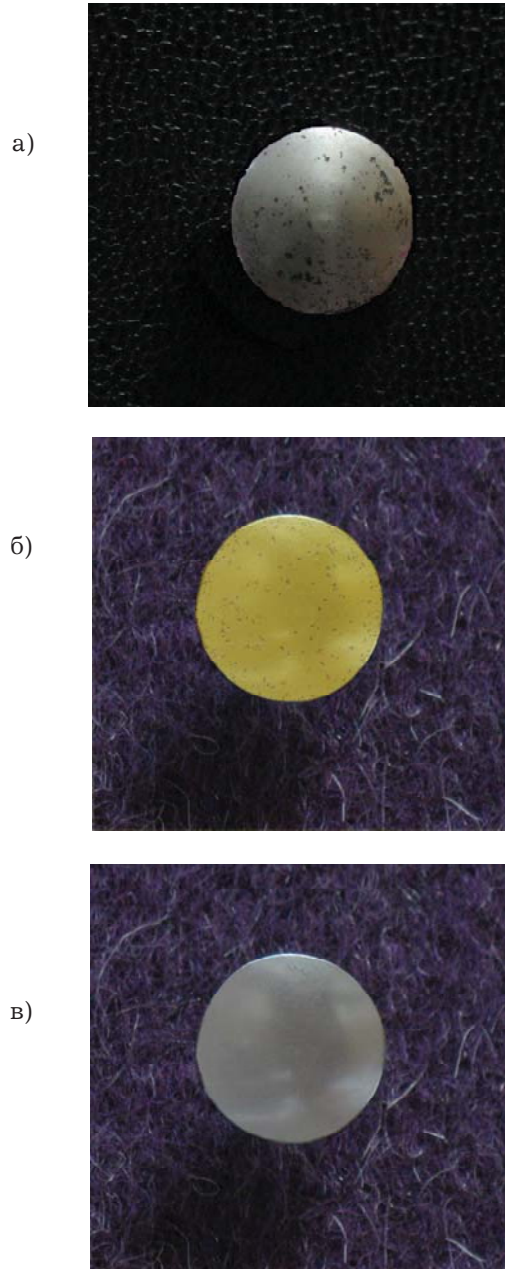


Рис 4. Фотографии поверхности титановых образцов с гальваническими покрытиями после работы в морской воде под воздействием анодного тока при постоянном напряжении 0,5 В

а) Ni (10 мкм), 9 часов работы;

б) Ni (10 мкм) и Au-Co 0,1 (0,5 мкм) после 30 суток работы; в) Ni (10 мкм) и Rh (0,1 мкм) после 60 суток работы.

Fig. 4. The surface of Ti specimens with electrodeposited coatings after anodic treatment in sea water at constant voltage 0,5 V.

а) Ni (10 μm) after 9 hours of work;

б) Ni (10 μm) and Au-Co-0,1 (0,5 μm) after 30 days of work; в) Ni (10 μm) and Rh (0,1 μm) after 60 days of work

чен результатам, полученным в морской воде (рис. 6, 7). Однако токи в этой среде значительно ниже и составляют 40–60 мкА/см². Несмотря на то, что скорость анодного растворения никеля в пресной воде значительно ниже, чем в морской, такое покрытие нельзя рекомендовать для эксплуатации. Никелевое покрытие растворяется примерно на десятые сутки испытаний и ток в цепи падает практически до нуля (рис. 7, кр.1).

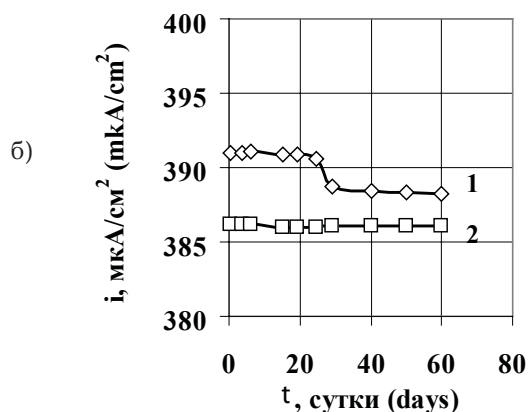
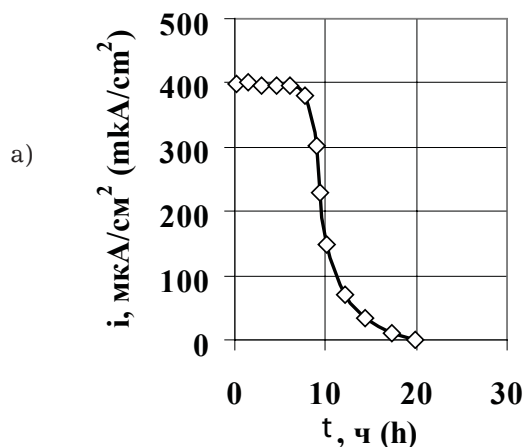


Рис. 5. Изменение анодного тока в течение длительных испытаний титановых образцов с гальваническими покрытиями никелем 10 мкм (а) и для двухслойных систем (б) при постоянном напряжении 0,5 В в 5%-ном растворе NaCl. а) Ni (10 мкм); б) 1. – Ni (10 мкм) и Au-Co-0,1 (0,5 мкм); 2. – Ni (10 мкм) и Rh (0,1 мкм).

Fig. 5. Dependence of anodic c.d. on time for electrodeposited coatings on Ti at constant voltage is 0,5 V in 5% NaCl solution, $t = 23 \pm 2^\circ\text{C}$. а) Ni (10 μm); б) 1. – Ni (10 μm) and Au-Co-0,1 (0,5 μm); 2. – Ni (10 μm) and Rh (0,1 μm)

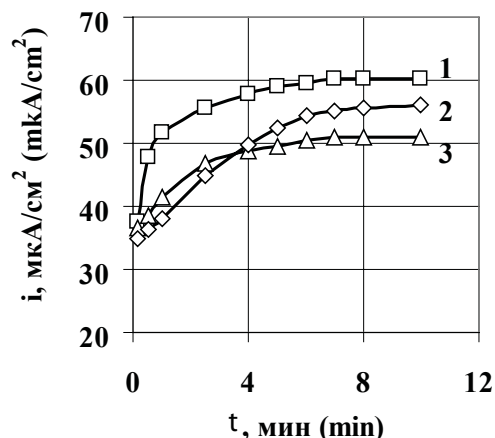


Рис. 6. Зависимость величины анодного тока от времени в пресной воде титановых образцов с гальваническими покрытиями при постоянном напряжении 0,5 В. 1. – Ni (10 мкм); 2. – Ni (10 мкм) + Au-Co 0,1 (0,5 мкм); 3. – Ni (10 мкм) + Rh (0,1 мкм).

Fig. 6. Dependence of anodic c.d. on time for electrodeposited coatings on Ti at constant voltage 0,5 V in fresh water, $t = 23 \pm 2^\circ\text{C}$. 1. – Ni (10 μm); 2. – Ni (10 μm) and Au-Co-0,1 (0,5 μm); 3. – Ni (10 μm) and Rh (0,1 μm)

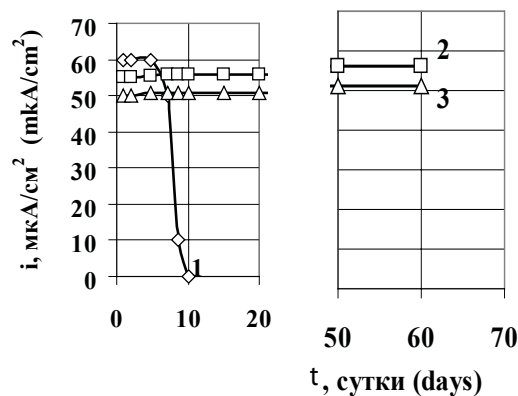


Рис. 7. Зависимость величины анодного тока от времени в пресной воде изделий из титана с гальваническими покрытиями при постоянном напряжении 0,5 В. 1. – Ni (10 мкм); 2. – Ni (10 мкм) + Au-Co-0,1 (0,5 мкм); 3. – Ni (10 мкм) + Rh (0,1 мкм).

Fig. 7. Dependence of anodic c.d. on time for electrodeposited coatings at constant voltage 0,5 V in fresh water, $t = 23 \pm 2^\circ\text{C}$. 1. – Ni (10 μm); 2. – Ni (10 μm) and Au-Co-0,1 (0,5 μm); 3. – Ni (10 μm) and Rh (0,1 μm)

Таким образом, экспериментально установлено, что для обеспечения надежности и длительной работоспособности прибора при эксплуатации в жестких условиях в качестве электропроводных коррозионно-стойких покрытий рабочей поверхности титанового элемента целесообразно применять двухслойные покрытия Ni (10 мкм) – Rh (0,1 мкм) или Ni (10 мкм) – Au-Co (0,1% Co, 0,5 мкм).

Литература

1. Смирнов К.Н., Харламов В.И., Григорян Н.С., Елистратова К.Н., Филатова Е.А., Василенко О.А. Гальванотехника и обработка поверхности. – 2005 – 13, № 1, –С.14.
2. Елистратова К.Н., Харламов В.И., Григорян Н.С., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А. Тез. Докл. 3-ей Международной Конф «Покрытия и обработка поверхности. Качество, эффективность, конкурентоспособность». – 2006, –С.66.
3. Елистратова К.Н., Харламов В.И., Григорян Н.С., Смирнов К.Н., Ваграмян Т.А. Тез. Докл. Научно-практической конференции

«Гальванические и специальные покрытия в электронике и производстве печатных плат», – 2006, –С.15.

4. Харламов В.И., Смирнов К.Н. Русский ювелир. – 2002, № 7, –С.26.

5. Гальванотехника: Справ. Изд.- Ажогин Ф.Ф., Беленький М.А., Галль И.Е. и др. М.: Металлургия, 1987. – 736 с.

6. Лабораторный практикум по коррозии и защите металлов. Под ред. Цупак Т.Е. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2003. – 172 с.

7. Справочник по электрохимии Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия. 1981. – 488 с.

8. Добош Д. Электрохимические константы. Справочник для электрохимиков. Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Мир. 1980. – 364 с.

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

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



«СОНИС»

Современные химико-гальванические технологии

ООО «Москва», 109240, ул. Яузская, 8–2

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

<http://www.sonis-co.ru> • E-mail: bmb@sonis-co.ru

Предлагаем к внедрению новейшие технологии для гальванических производств и подготовки под лакокрасочные покрытия и поставляем предприятиям России и Белоруссии (из Москвы) и Украины (из Харькова) специальные химические составы и блескообразующие и другие **добавки мирового класса** для процессов:

- | | |
|------------------------|-------------------------|
| ➤ Цинкование | ➤ Обезжиривание |
| ➤ Меднение | ➤ Травление |
| ➤ Никелирование | ➤ Хромирование |
| ➤ Хромирование | ➤ Фосфатирование |

Внедрение современных технологий обеспечивает:

- 1) расширение рабочих параметров процессов;
- 2) повышение качества наносимых покрытий;
- 3) улучшение экономических и экологических показателей производства



Байзульдин Булат
Мукаевич

Гендиректор ООО
«СОНИС»

Представитель в СНГ
фирм-изготовителей
«ЭПИ»,

«Коламбия кемикал» и
др.

**ЛУЧШИМ В ОТРАСЛИ –
ЛУЧШИЕ ДОБАВКИ!**

Осаждение химических никель-медь-фосфорных покрытий с пониженным содержанием меди

Моргунов А.В., Скопинцев В.Д.

Рассмотрена возможность химического осаждения никель-фосфорных покрытий, легированных медью (0,5-2%). Изучена скорость осаждения и состав покрытий из электролита, содержащего соли никеля и меди, гипофосфит натрия, малоновую, янтарную и аминоксусную кислоты в качестве комплексообразующих и буферизирующих добавок и соль свинца в качестве стабилизатора при pH 6,3 – 7,0 и температуре 87-96°C. Получаемые покрытия отличаются высокой декоративностью и стабильным составом. Высокая скорость нанесения позволяет использовать их в качестве защитно-декоративных покрытий вместо традиционных химических никель-фосфорных покрытий.

Deposition of Electroless Nickel-Copper-Phosphorus Coatings with Low Copper Content

Morgunov A.V., Skopintsev V.D.

Codeposition of small amounts of copper (0,5-2%) with electroless nickel-phosphorous alloy was studied. Plating solution contained (mole/l): nickel sulfate 0,075-0,125; cupric sulfate 0-0,0016; sodium hypophosphite 0,28-0,40; malonic acid 0,10-0,20, tartaric acid 0,08-0,12; amino acetic acid 0,07-0,25, lead nitrate $6 \cdot 10^{-6}$ - $1,2 \cdot 10^{-5}$ at pH 5,4-7,0. The process was carried at 87-96°C during 0,5-1,5 hrs. The coatings obtained are characterized by good decorative appearance and stable composition. The plating solution is stable in the course of long-term operation. Cathodic polarization curves have shown (Fig.1) that codeposition of more than 0,5% of copper increases hydrogen overvoltage and thus facilitates the deposition of the coating. At the same time the addition of small amounts of copper complexes to the

solution increases limiting current for the oxidation of hypophosphite (Fig.2). Therefore Ni-Cu-P coatings are deposited with higher rate than Ni-P. Concentrations in the solution of Ni complex and hypophosphite are major factors which determine both the deposition rate (Fig.3) and the contents of copper (Fig.4) and phosphorous (Fig.5) in the deposits. The rate has maximum value at a certain concentration (Fig.3), the composition of codeposited components - a minimum on a graph (Figs. 4 and 5). Higher pH and temperature increases sharply the deposition rate, but does not change appreciably the composition of the coating. High deposition rate allows to use Ni-Cu-P coatings with low copper content as decorative ones instead of conventional Ni-P coatings.

Введение

Одним из направлений совершенствования свойств покрытий, получаемых методом химического никелирования, является введение в их состав третьего компонента. Известны, в частности, исследования, посвященные получению сплава никель-медь-фосфор химическим осаждением [1]. Получаемые покрытия содержат значительные количества дорогостоящей меди (от 8 до 40% по массе), причем содержание меди существенно зависит от состава раствора и условий осаждения), осаждаются из щелочных электролитов с низкой скоростью (не выше 10 мкм/час), не отличаются высокой степенью блеска, поэтому не могут заменить традиционное никель-фосфорное покрытие.

Нами рассмотрена возможность химического осаждения никель-фосфорных покрытий, легированных небольшим количеством меди (0,5-2% масс.).

Методика экспериментов.

Покрытия осаждали при погружении образцов из стали 3 в термостатируемую ячейку объемом 250 мл, заполненную исследуемым раствором. Состав раствора (моль/л): сульфат никеля 0,075 – 0,125, сульфат меди 0 – 0,0016, гипофосфит натрия 0,28 – 0,40, малоновая кислота 0,10 – 0,20, янтарная кислота 0,08 – 0,12, аминоксусная кислота 0,07 – 0,25, нитрат свинца $6 \cdot 10^{-6}$ – $1,2 \cdot 10^{-5}$. Осаждение вели при pH 5,4 – 7 и температуре 87 – 96°C в течение 0,5 – 1,5 часов. Пред-

варительно образцы обезжиривали и травили по стандартным методикам, применяемым в гальванотехнике. Скорость осаждения оценивали по привесу образца в ходе нанесения покрытия, толщину покрытия рассчитывали исходя из средней плотности покрытия $8,05 \text{ г/см}^3$. Для определения количественного состава покрытий их стравливали в концентрированной азотной кислоте и затем анализировали в полученном растворе содержание фосфора в виде молибдатного комплекса спектрофотометрическим методом на «Specord M-40», а содержание меди и свинца – методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Квант 2А». Стабильность раствора оценивали по отсутствию осаждения покрытия в объеме и на стенках ячейки.

Поляризационные кривые получали с помощью потенциостата ПИ-50-1 при температуре 25°C на образцах Ni-P покрытия с различным содержанием фосфора и Ni-P-Cu покрытия, содержащего 1,1% масс. меди. Для получения суммарных катодных кривых использовали раствор для осаждения тройного сплава, для кривых выделения водорода – тот же раствор, но без ионов металлов и гипофосфита.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Применение слабокислых растворов позволяет вести осаждение никель-фосфорных сплавов с высокой скоростью, причем она возрастает по мере приближения pH раствора к нейтральной среде /2/. Однако при этом необходимо связать катионы никеля в комплекс, чтобы предотвратить выпадение малорастворимых основных солей, гидроксида и фосфита никеля. Предварительные эксперименты показали, что сохранения стабильности раствора при высокой скорости осаждения можно добиться введением в раствор малоновой и янтарной кислот, образующих комплексы с никелем и медью. В слабокислых растворах малоновая и янтарная кислоты проявляют также и буферизирующее действие, что благоприятно сказывается на процессе осаждения покрытия при длительном использовании раствора. Введение дополнительно небольшого количества аминокислотной кислоты, образующей более прочные комплексы с никелем, также повышает стабильность растворов.

Соосаждение с никелем более электроположительного металла – меди – требует применения более прочных комплексов. Одним из них является внутрикомплексное соединение меди с аминокислотной кислотой.

Кроме того, для улучшения стабильности высокоскоростного раствора в него обычно вводят стабилизатор. По нашему мнению, соли свинца

имеют важное преимущество перед другими известными стабилизаторами, заключающееся в возможности получения полублестящих и блестящих покрытий. Впрочем, сама добавка в растворе сульфата меди в количестве $0,1 - 0,5 \text{ г/л}$ (в комплексе с глицином) также показала стабилизирующее действие. При этом отмечено существенное улучшение блеска покрытий, получаемых во всех исследованных растворах.

Периодическое изменение потенциала в процессе осаждения покрытия указывает на то, что получаемые покрытия имеют слоистую структуру, аналогичную никель-фосфорным покрытиям, которые осаждаются при химическом никелировании. Изменение количественного состава поверхностного слоя покрытия должно приводить к перераспределению количества электронов, расходуемых на восстановление никеля, фосфора и водорода, что влечет за собой новое изменение состава поверхностного слоя. Из катодных поляризационных кривых восстановления водорода на покрытии (рис.1) видно, что включение меди в покрытие в количестве более 0,5% масс. повышает перенапряжение восстановления водорода, что должно способствовать повышению скорости осаждения никеля. При этом суммарная поляризационная кривая катодных процессов ($\text{Ni} + \text{P} + \text{H}_2 + \text{Cu}$) при введении меди в раствор смещается в положительную сторону примерно на 70 мВ (рис.1). Сравнение кривых, полученных на покрытиях с различным содержанием фосфора, показывает, что включение фосфора в покрытие облегчает разряд водорода только при массовой доле его более 8%. Анализ анодных поляризационных кривых (рис.2) показал, что введение небольших количеств комплексов меди в раствор химического никелирования повышает предельные токи окисления гипофосфита, что должно способствовать повышению скорости осаждения покрытия. Действительно, во всех случаях скорость осаждения покрытий, легированных медью, при одинаковых условиях была выше, чем никель-фосфорных покрытий, на 4 – 15%.

Проведенные эксперименты показали, что на скорость осаждения покрытий и их состав оказывают совместное влияние различные факторы: состав раствора и условия осаждения, которые определяют скорость процесса окисления гипофосфита и распределение электронов между процессами восстановления никеля, фосфора, меди и водорода.

Скорость осаждения покрытия (т.е. привес в единицу времени) определяется сложным взаимным влиянием компонентов раствора. Так, зависимость скорости осаждения от концентрации никелевого комплекса в растворе имеет максимум (рис.3). Его положение смещается в сторону

повышенных концентраций никеля при увеличении содержания восстановителя. Таким образом, максимальная скорость осаждения достигается при определенном соотношении никеля и гипофосфита, которое отвечает наиболее эффективному распределению гетерогенных реакций формирования покрытия на поверхности подложки и минимальным потерям гипофосфита на побочную реакцию выделения водорода.

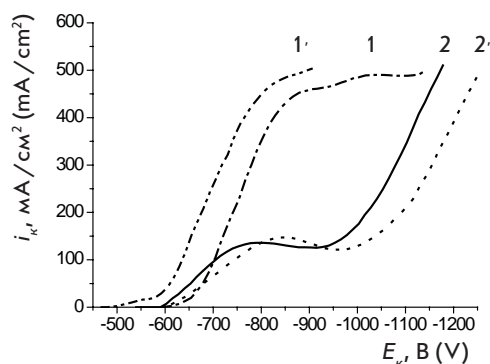


Рис.1. Суммарные катодные поляризационные кривые (1) и кривые выделения водорода (2) на Ni-P покрытии (1,2) и Ni-P-Cu покрытии (1',2').

Fig.1. Overall cathode polarization curves (1) and partial curves for the formation of H_2 (2) at Ni-P (1,2) and Ni-P-Cu coating (1',2') as a cathode

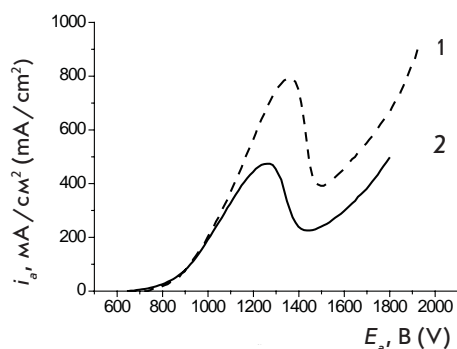


Рис.2. Анодные поляризационные кривые окисления гипофосфита на Ni-P (1) и Ni-P-Cu покрытиях (2).

Fig.2. Anodic polarization curves for the oxidation of $H_2PO_2^-$ at Ni-P (1) and Ni-P-Cu coating (2) as an anode

Рост pH с 5,4 до 6,6 в растворе с максимальным содержанием никеля и гипофосфита увеличивал скорость осаждения покрытия приблизительно на треть. Повышение скорости осаждения можно связать с облегчением разряда никеля и затруднением выделения водорода при приближении среды к нейтральной. Чем больше кон-

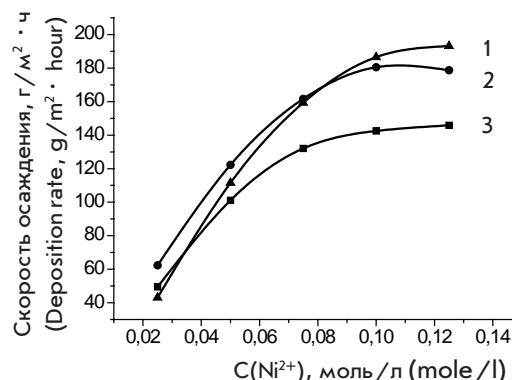


Рис.3. Зависимость скорости осаждения покрытия от концентрации никеля в растворе при концентрации гипофосфита:

1. - 0,118 моль/л, 2. - 0,283 моль/л, 3. - 0,377 моль/л.

Fig.3. Deposition rate vs Ni^{2+} concentration in the bath at $H_2PO_2^-$ concentration:

1. - 0,118 mole/l, 2. - 0,283 mole/l, 3. - 0,377 mole/l

центрация никеля и гипофосфита в растворе, тем более близкое к нейтральной среде значение pH следует поддерживать для достижения максимальной скорости осаждения.

Обнаружено незначительное влияние меди на привес образца, что соответствует ее небольшому содержанию в покрытии. Это влияние несколько возрастало в разбавленных по никелю растворах.

С ростом плотности загрузки скорость осаждения покрытия линейно снижалась, причем тем более резко, чем выше температура раствора, что можно объяснить повышенным расходом основных компонентов при больших загрузках. Так, при температуре 90°C и средних концентрациях компонентов раствора увеличение плотности загрузки с 0,6 до 4,5 dm^2/l приводило к снижению скорости в 1,6 – 1,8 раз. Увеличение температуры с 87 до 96°C приводило к увеличению скорости осаждения в полтора раза.

Максимальная скорость осаждения получена в растворе, содержащем (в моль/л): 0,12 сульфата никеля, 0,18 малоновой кислоты, 0,0016 сульфата меди, 0,12 аминокислоты, 0,1 янтарной кислоты, 0,39 гипофосфита натрия, 10^{-5} нитрата свинца при pH 6,6. При температуре 90°C и плотности загрузки 2,56 dm^2/l в течение 1 часа осаждения получено $2,02 \pm 0,06$ г/ dm^2 покрытия (25 мкм/ч). Покрытие содержало $8,23 \pm 0,25\%$ фосфора, $1,66 \pm 0,05\%$ меди и $0,03 \pm 0,01\%$ свинца (по массе).

Содержание меди в покрытиях, полученных из малонатно-глицинатного раствора в различ-

ных условиях, оказалось довольно стабильным и находилось в пределах 0,5 – 2%. Наибольшее влияние на содержание меди в растворе оказывала концентрация соли меди в растворе, при увеличении которой линейно возрастало включение меди в покрытие. Увеличение содержания никелевого комплекса в растворе несколько снижало содержание меди в покрытии, что может быть связано с конкуренцией процессов осаждения никеля и меди. Увеличение содержания гипофосфита незначительно снижало количество меди в осадке (рис.4), а изменение содержания глицина и pH на осаждение меди не влияло.

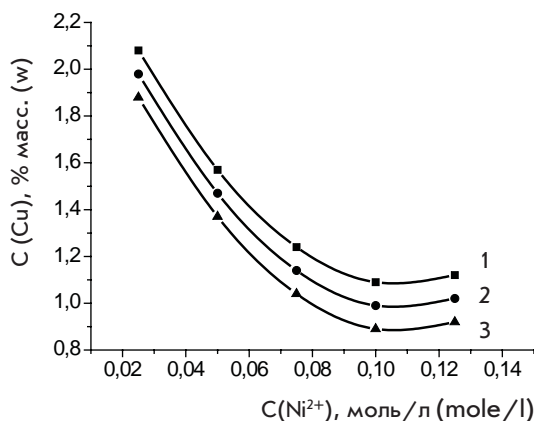


Рис.4. Зависимость содержания меди в покрытии от концентрации никеля при концентрации гипофосфита: 1. - 0,118 моль/л, 2. - 0,283 моль/л, 3. - 0,377 моль/л.
Fig.4. Cu content in the deposit vs Ni²⁺ concentration in the bath at H₂PO₂⁻ concentration: 1. - 0,118 mol/l, 2. - 0,283 mol/l, 3. - 0,377 mol/l

Максимальное содержание меди (около 3%) получено в тонких покрытиях, образующихся при малых плотностях загрузки и продолжительности обработки. С ростом плотности загрузки и времени обработки содержание меди в покрытии падало линейно, а с ростом температуры – еще более резко, что можно объяснить быстрым расходом ионов меди в процессе осаждения. Корректирование состава раствора позволяло стабилизировать содержание меди в покрытии.

Содержание фосфора в покрытии возрастает с увеличением содержания никелевого комплекса и гипофосфита в растворе при постоянстве прочих параметров осаждения. Однако при одновременном изменении концентраций никеля и гипофосфита обнаружены более сложные закономерности (рис.5). При больших концентрациях гипофосфита содержание фосфора в покрытии мало меняется по мере увеличения концентрации никелевого комплекса. При меньших концентрациях гипофосфита увеличение содержания нике-

левого комплекса в растворе снижает количество фосфора в покрытии, причем тем более резко, чем меньше в растворе гипофосфита.

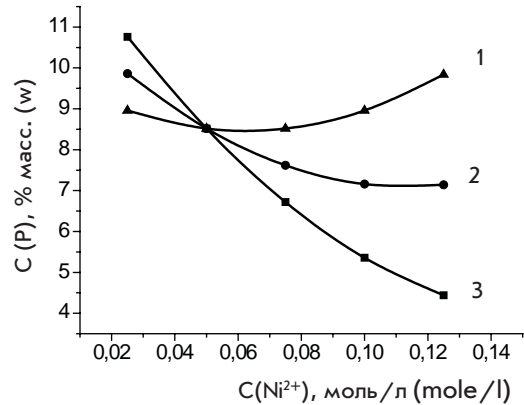


Рис.5. Зависимость содержания фосфора в покрытии от концентрации никеля при концентрации гипофосфита: 1. - 0,118 моль/л, 2. - 0,283 моль/л, 3. - 0,377 моль/л.
Fig.5. P content in the deposit vs Ni²⁺ concentration in the bath at H₂PO₂⁻ concentration: 1. - 0,118 mole/l, 2. - 0,283 mole/l, 3. - 0,377 mole/l

Зависимость содержания фосфора в покрытии от концентрации никелевого комплекса имеет минимум, указывающий на то, что при различных соотношениях никеля и гипофосфита изменяется соотношение скоростей процессов восстановления никеля, фосфора и водорода. Высокое содержание фосфора в покрытии, полученном в разбавленных по никелю растворах, можно объяснить затрудненным разрядом никелевого комплекса. При больших концентрациях никелевого комплекса в условиях нехватки гипофосфита как восстановителя на полноценное выделение всех катодных продуктов, видимо, преимущественно выделяются водород и фосфор, а не никель.

Введение медного комплекса в раствор способствовало увеличению содержания фосфора в покрытии при больших концентрациях гипофосфита и снижало содержание фосфора при малых концентрациях гипофосфита в растворе. Так, при средних концентрациях компонентов в растворе без меди увеличение концентрации гипофосфита с 20 до 40 г/л повышало содержание фосфора незначительно: с 7,1 до 8%, тогда как в растворе, содержащем 0,4 г/л сульфата меди, аналогичное увеличение концентрации гипофосфита приводило к росту содержания фосфора с 6,3 до 8,9%.

Повышение pH с 5,4 до 6,6 снижало содержание фосфора в покрытии, причем наиболее резко этот эффект проявлялся в разбавленных по гипофосфиту растворах: при 20 г/л гипофосфита – с 7,3 до 2,5%, тогда как при 40 г/л – с 10,2 до 8,6%. По-видимому, при достаточно больших концент-

рациях никелевого комплекса увеличение рН затрудняет выделение водорода и облегчает разряд никеля, что приводит к снижению содержания фосфора в покрытии.

Увеличение плотности загрузки ванны приводило к росту содержания фосфора в покрытии при малых температурах, но при рабочих температурах (т.е. при высокой скорости осаждения) практически не сказывалось на содержании фосфора.

Содержание свинца в покрытии находилось на уровне 0,02-0,04% и мало зависело от условий осаждения.

Проведенные исследования позволили найти оптимальный состав раствора для химического осаждения сплава никель-фосфор, легированного небольшим количеством меди (0,5 -2%), позволяющий осаждать блестящие покрытия с высокой скоростью при сохранении стабильности раствора. Корректирование раствора по расходуемым компонентам обеспечивает длительную эксплуатацию раствора. Покрытия отличаются повышенной декоративностью (блеск) на стальной подложке; они также могут быть нанесены после подходящей подготовки поверхности на алюминиевые сплавы, титан, пластмассы, волокнистые и тканевые структуры растительного и минерального проис-

хождения. Ввиду повышенной скорости осаждения никель-фосфорные покрытия, легированные медью, могут быть использованы для замены традиционных покрытий, получаемых методом химического никелирования.

Литература

1. А.с. СССР 196512, 377444.
2. Горбунова К.М., Иванов М.В. Химические методы осаждения металлов (химическое никелирование и кобальтирование). В кн.: Гальванотехника. М.: Металлургия. 1987. 365 с.

*Московский государственный
медико-стоматологический университет;
Российский государственный аграрный
университет — Московская сельскохозяйственная
академия им. К.А.Тимирязева*

*Moscow State Medico-Stomatology University;
State Agrarian University Agricultural Academy
named K.A.Timiryazev, Russia*

ГРАНИТ-М

**СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ АВТООПЕРАТОРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ
ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ К НИМ
КОЛОКОЛЬНЫЕ И БАРАБАННЫЕ УСТАНОВКИ
ЗАПОРНАЯ АРМАТУРА И НАСОСЫ ДЛЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД
ЁМКОСТНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ЛЮБЫХ ТИПОРАЗМЕРОВ
СИСТЕМЫ ВЕНТИЛЯЦИИ ПО ТЗ ЗАКАЗЧИКА
ПОЛИМЕРНЫЕ ЛИСТЫ И ТРУБЫ

Наш адрес:
392462, Тамбовская обл., г. Уварово,
ул. Большая Садовая, 29
Тел./факс: (47558) 4-67-17, 4-68-98

Тамбовское представительство:
392036, г. Тамбов, ул. Лаврова, 5, к. 1
Тел./факс: (4752) 72-97-52
E-mail: granit@tamb.ru www.granit-m.ru
granit-m@mail.ru

Утилизация отработанных растворов химического никелирования электрохимическим методом

Кругликов С.С., Казакова К.В., Плешивцева А.М.

Изучен процесс утилизации отработанного раствора химического никелирования путем катодного осаждения никеля. Электролиз проводили в трехкамерном электролизере с двумя катионитовыми мембранами, причем анодная и средняя камеры содержали раствор серной кислоты, что позволило в качестве анодного материала использовать свинец. Катодная камера содержала отработанный раствор химического никелирования. Показано, что повышение pH католита до 5-6 и катодной плотности тока до 3-6 А/дм² способствует увеличению катодного выхода по току и сокращению продолжительности процесса утилизации.

Electrochemical Utilization of Spent Electroless Nickel Plating Solutions

Kruglikov S.S., Kazakova K.V., Pleshivtseva A.M.

Utilization of spent electroless nickel plating solutions has been studied by using two-chamber cell with an anionic membrane (Fig.1) and platinized titanium anode. Unfortunately platinum coating was attacked by phosphorus-containing anions, therefore a three-chamber membrane cell and lead anode were used in this study (Fig.2). Spent solution was contained in a cathode chamber, and while intermediate anode chambers with lead anode contained sulfuric acid solutions. Such combinations of membranes and solutions allowed to use

lead as an anode material instead of platinum. Major parameters which effected the rate of nickel deposition and current efficiency were solution pH and cathode current density (Tabl.2, Fig. 4). Optimum pH-value is 5 to 6 and current density 3 to 6 A/dm². In the course of the electrolysis pH of the catolyte was gradually decreasing (Fig. 3) resulting in lower current efficiency. Current efficiency 25-30% was reached under optimum conditions (high initial pH and high current density) which is quite acceptable.

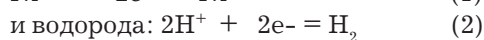
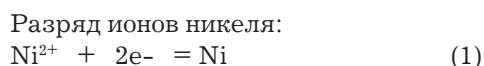
Введение

Процесс химического никелирования получил широкое распространение в производстве изделий электронной техники. Наиболее широко распространенные в промышленности растворы на основе сульфата никеля и гипофосфита натрия, содержащие в качестве буферизирующего компонента систему «уксусная кислота - ацетат натрия», имеют ограниченный срок службы. Ввиду этого представляют интерес такие методы утилизации отработанных растворов, которые позволили бы обеспечить максимальную рекуперацию никеля, содержащегося в отработанных растворах.

Применение для решения этой задачи реагентного метода экономически целесообразно только для очень больших объемов отработанного раствора, так как требует значительных капиталовложений. Кроме того, реагентный метод дает в качестве конечного продукта соединения никеля, а не металлический никель, пригодный для реутилизации. Наиболее простой способ извлечения

никеля из отработанных растворов – электролиз. Он позволяет получать никель в виде металла и не создает вторичного загрязнения отработанных растворов. Работы в этом направлении проводятся в РХТУ им. Д.И. Менделеева в течение ряда лет. Основная проблема, которую предстояло решить – это выбор материала анода. В качестве анода испытывали платинированный титан и нержавеющей сталь. Отработанный раствор химического никелирования находился в катодной камере двухкамерного электролизера (рис.1).

В процессе электролиза на катоде идут две параллельные реакции:



Основная анодная реакция – образование кислорода и ионов водорода:

$$2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \quad (3)$$

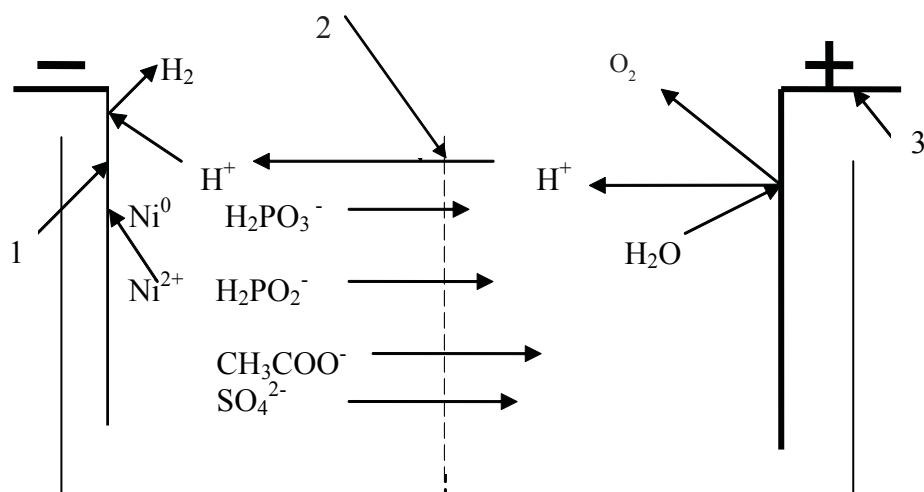


Рис. 1. Схема двухкамерного электролизера и протекающих в нем процессов.

1 – катод, 2 – анионитовая мембрана, 3 – анод.

Fig.1. Two-chamber cell and processes taking place in it.

1- cathode, 2-anionic membrane, 3- anode

Прохождение электрического тока через мембрану осуществляется путем переноса через нее ионов. Благодаря применению анионитовой мембраны основная доля тока переносится анионами. Вследствие этого их концентрация в католите (утилизируемом растворе) постепенно снижается, а в анолите растет, где накапливается смесь соответствующих кислот. Ионы водорода, образующиеся по реакции (3), частично переносятся через мембрану в католит вследствие не стопроцентной селективности последней. Стабильное значение pH католита достигается лишь при равенстве скоростей переноса и разряда ионов водорода. Если скорость переноса ионов водорода окажется меньше скорости их разряда на катоде по реакции (2), то pH католита будет постепенно повышаться. В противоположном случае pH будет снижаться, что отрицательно скажется на выходе по току металла.

При прочих постоянных условиях с ростом концентрации ионов водорода в анолите скорость переноса ионов водорода должна увеличиваться. Периодически разбавляя водой анолит, можно снизить скорость переноса ионов водорода в католит и воспрепятствовать таким образом нежелательному снижению pH в утилизируемом растворе.

Эти соображения наряду с результатами лабораторных экспериментов были положены в основу разработанного технологического процесса. В промышленных электролизерах применяли два типа анодов: платинированный титан и нержавеющую сталь. К сожалению, оба материала оказались не вполне устойчивыми в растворах, образующихся в анолите. Как видно на рис.1, не-

зависимо от начального состава анолита (например разбавленного раствора серной кислоты) в процессе электролиза в нем будет постепенно накапливаться анионы гипофосфита, фосфита и ацетата. При проведении экспериментов в лабораторных условиях не удалось зафиксировать существенного износа как платинированного анода, так и анода из нержавеющей стали. Однако при длительной эксплуатации промышленных установок обнаружилось, что платиновое покрытие полностью стравливается в течение нескольких месяцев, что неприемлемо по экономическим соображениям. Эксплуатация анодов из нержавеющей стали приводила ко вторичному загрязнению утилизируемого раствора ионами тяжелых металлов, входящих в состав материала анода. Ввиду этого возникла необходимость проведения дополнительных исследований, основанных на принципиально иной методической основе, результаты которых приводятся в данной статье.

Методика

Утилизацию электролита химического никелирования проводили в мембранном электролизере представлявшем собой трехкамерную ячейку (рис.2), камеры которой разделены двумя катионитовыми мембранами. Анодом служила свинцовая пластинка, катодом – никелевая фольга. В анодную камеру заливали около 310-320 мл раствора серной кислоты с концентрацией 100 г/л; в среднюю камеру – 310-320 мл раствора с концентрацией 20 г/л. В катодной камере находилось 320-350 мл отработанного электролита или его смеси с добавкой (табл.1).

Табл.1. Начальный состав католита.
Табл.1. Initial composition of the catholyte

№ порции электролита Sample number	Состав добавляемых растворов Composition of an additive			
	-	NH ₃ , 25% (229 g/l)	Na ₂ CO ₃ , (191 g/l)	NaOH, (189 g/l)
	Количество добавляемого раствора и pH образовавшейся смеси Amount off added solution and resulting pH in the mixture			
1	pH 3,50	-	-	-
2	-	20 ml, pH 7,00	-	-
3	-	-	47,5 ml, pH 6,75	-
4	-	-	25 ml, pH 6,00	-
5	-	-	-	14 ml, pH 5,66

Состав исходного электролита химического никелирования: NiSO₄*7H₂O 20-30г/л; NaH₂PO₂*H₂O 10-25г/л; NaC₂H₃O₂*3H₂O 10-15г/л; кислота уксусная 4-6 мл/л; Тиомочевина 0,003-0,007 г/л; pH 4,0-4,8.

В исследуемой порции отработанного электролита химического никелирования содержание ионов никеля составляло 7,7 г/л, pH 3,5. В качестве добавки использовали реагенты, повышающие pH раствора и/или образующие с ионами никеля комплексы, предотвращающие гидролиз его солей. После проведения каждого цикла электролиза анолит и раствор в средней камере каждый раз заменяли свежим.

Перед началом каждого опыта, по его окончании, а также в процессе электролиза периодически взвешивали катод, определяли pH католита и содержание ионов никеля в нем. По окончании электролиза контролировали массу свинцового анода.

В процессе электролиза происходят существенные изменения состава католита. Среди них важнейшую роль играют снижение концентрации ионов никеля и pH раствора, обуславливающие перераспределение тока от реакции (1) к реакции (2). Ввиду этого рассчитывали не только средний выход по току за все время электролиза, VT_{ср.}, но и дифференциальный выход по току, VT_{диф.}, характеризующий показатели процесса, изменяющиеся в ходе электролиза в результате снижения pH и концентрации ионов никеля:

$$VT_{ср} = \frac{m_N * 2 * F}{M_{Ni} * Q} * 100\% \quad (4);$$

$$VT_{диф} = \frac{\Delta m_N * 2 * F}{M_{Ni} * \Delta Q} * 100\% \quad (5)$$

Здесь: m_{Ni} - привес катода к концу эксперимента, г, Q – соответствующее количество элект-

ричества, Ач, M_{Ni} - молекулярная масса никеля, г, F – число Фарадея, Ач, Δm_{Ni} – привес катода за время, в течение которого через электролизер прошло количество электричества ΔQ.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

При проведении данной работы решали следующие задачи: 1) интенсифицировать процесс, 2) снизить энергозатраты, 3) обеспечить нормальное функционирование анода.

Для решения первых двух задач необходимо повышать катодный выход металла по току. Как уже указывалось выше, с этой целью к утилизируемому раствору добавляли щелочные реагенты (Табл.1), а также изменяли плотность тока (Табл.2). В Табл.2 даны условия проведения опытов по утилизации образцов отработанного электролита химического никелирования: начальный состав католита (номер электролита); катодная плотность тока (i), напряжение на клеммах электролизера (U), количество пропущенного электричества (ΔQ) за некоторый промежуток времени и соответствующие этим значениям (ΔQ) привесы катода (Δm), дифференциальный выход по току, (VT_{диф.}), и pH католита. Приведены итоговые значения за время всего опыта: Σ ΔQ и Σ Δm и убыль в весе анода, (Δm_{анода}), а также соответствующие усредненные величины выхода по току (VT_{ср.}).

Результаты опытов представлены в таблице 2 и на рисунках 2 и 3.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что основными параметрами, определяющими эффективность процесса и характеризующими средний выход по току, являются pH раствора и катодная плотность тока. Одновременное увеличение численных значений обоих параметров рез-

Табл.2 Условия проведения и результаты опытов.
Tabl.2. Operating conditions and results obtained

Номер опыта	Номер электролита в табл.1	i , А/дм ²	U, В	ΔQ Ач	Δm , г	BT _{диф'} %	pH	BT _{ср'} %	$\Delta m_{\text{анода}'}$ г
Number of experiment	Number of electrolyte from Table.1	i , A/dm ²	U, V	ΔQ Ahr	Δm , g	BT _{dif'} %	pH	BT _{md'} %	$\Delta m_{\text{anode}'}$ g
1	1	2	7	0	0	-	3,50	6,83	17,04
				4,37	0,4090	9,12	3,50		
				8,00	0,6321	7,70	2,780		
				4,50	0,2925	6,33	2,25		
				5,75	0,3650	6,19	2,15		
				13,080	0,4809	3,58	2,00		
Σ				35,69	2,1789				
2	2	2	6	0	0	-	7,00	17,04	0,96
				4,33	1,5669	35,26	7,00		
				2,83	0,3999	13,77	6,20		
				2,33	0,2092	8,75	5,70		
				3,50	0,0954	2,66	5,35		
Σ				12,99	2,2714				
3	3	2	6	0	0	-	6,75	16,22	0,69
				5,67	1,8121	31,14	6,75		
				3,00	0,3929	12,76	5,95		
				6,00	0,2367	3,84	5,25		
Σ				14,67	2,4417				
4	4	2	6,25	0	0	-	5,91	12,24	0,12
				3,00	0,6584	21,39	5,91		
				3,22	0,6722	20,34	5,45		
				2,66	0,4137	15,16	5,41		
				2,00	0,2255	10,99	5,30		
				4,66	0,2880	6,02	5,25		
				3,00	0,0704	2,29	5,22		
Σ				18,54	2,3282				
5	3	3	8	0	0	-	6,75	14,69	0,41
				4,25	1,4136	32,45			
				2,25	0,4695	20,33	6,5		
				4,50	0,4362	9,45	6,05		
				6,00	0,2434	3,95	5,98		
Σ				17	2,5				
6	4	3	8	0	0	-	6,00	15,75	0,53
				4,5	1,3967	30,24	6,00		
				4,5	0,7923	17,16	5,53		
				6	0,2360	3,83	5,25		
Σ				15	2,425				

Продолжение Табл.
Continue Tabl.2.

7	5	3	8,5	0	0	-	5,62	19,61	0,15
				4,5	1,5276	33,08	5,62		
				4,5	0,8174	17,07	5,56		
				3,2	0,1092	3,33	4,99		
Σ				12,20	2,4542				
8	4	6	11	8,01	2,3951	29,14	5,88 5,26	29,14	0,51
9	5	6	13,5	9,00	2,4706	26,75	5,66 4,97	26,75	0,35

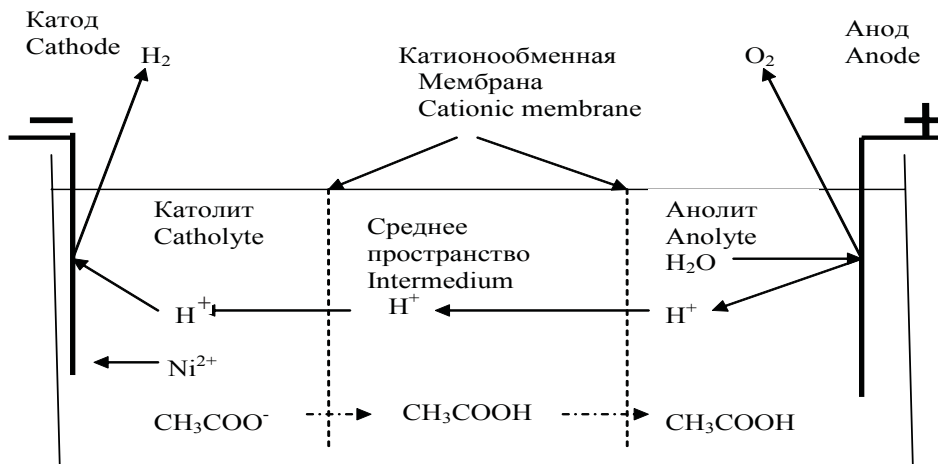
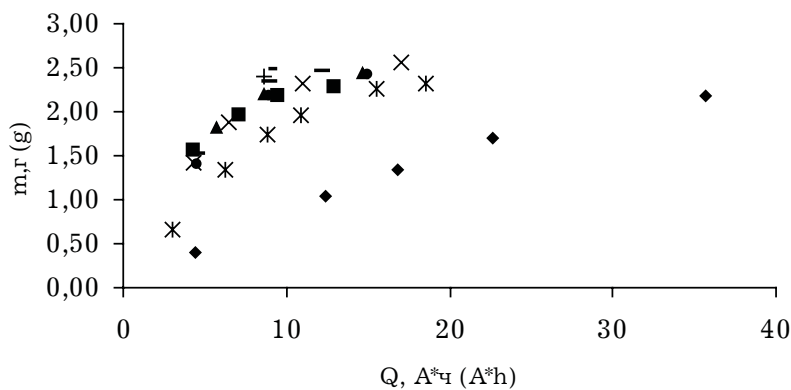


Рис.2 Схема трехкамерного электролизера
Fig.2 Three-chamber cell



◆ опыт 1, ■ опыт 2, ▲ опыт 3, × опыт 4, Ж опыт 5, ● опыт 6, + опыт 7, - опыт 8, — опыт 9.

Рис.3 Зависимость количества выделившегося на катоде никеля от количества пропущенного электричества (номера опытов соответствуют номерам опытов из Табл.2).

Fig.3 Amount of nickel deposited at the cathode as a function of the number of ampere hours (experiments numbers correspond to those in Tabl.2)

ко повышает эффективность процесса. Так при начальном значении рН 3,5 и $i \sim 2 \text{ А/дм}^2$ средний выход по току оказался ниже 7%, в то время как при начальном значении рН 5,6-5,8 и $i \sim 6 \text{ А/дм}^2$ средний выход по току приближается к 30 %, что можно считать вполне приемлемой величиной, учитывая высокую стоимость никеля.

Поскольку величина рН - один из критических параметров, то необходимо было решить вопрос о направлении и степени изменения этого параметра в процессе электролиза с целью разработки, в случае необходимости, соответствующих мер по стабилизации рН при проведении длительного электролиза. Проведенные эксперименты показывают, что рН католита постепенно снижается при любых вариантах проведения процесса. Это, наряду с постепенным снижением концентрации ионов никеля, является одной из причин, обуславливающих уменьшение дифференциального выхода по току в ходе электролиза. Следует однако отметить, что высокие буферизирующие свойства растворов, содержащих добавки щелочных реагентов, предотвращают снижение рН ниже 5,0 и для этих растворов наблюдавшееся падение дифференциального выхода по току было следствием почти полного извлечения ионов никеля, а не снижения рН. В то же время при начальном значении рН $\sim 3,5$ последующее снижение рН до 2,0 не привело к полному прекращению процесса электроосаждения металла после пропускания 36 Ач, т.к. раствор с рН 2 еще содержал существенное количество ионов никеля и поэтому дифференциальный выход по току был даже выше, чем для растворов с высоким значением рН.

Наиболее наглядно характеризуют процесс извлечения ионов никеля из отработанного электролита данные, приведенные на рис. 3, где отчетливо проявляется тенденция к относительно быстрому прекращению процесса электроосаждения при сочетании высокого начального значения рН и высокой плотности тока в результате практически полного извлечения ионов никеля из раствора.

Из данных, приведенных в табл.2 и на рис.3, следует, что основные показатели процесса – скорость извлечения никеля, выход по току и продолжительность процесса практически совпадают при одинаковой плотности тока для разных добавок. Следовательно выбор конкретной добавки должен диктоваться исключительно экономическими соображениями.

Особое значение для перспектив использования разработанной технологии в промышленности имеет устойчивость материала анода. Как показали проведенные исследования, использование трехкамерного электролизера, где анодное и промежуточное пространства заполнены сер-

ной кислотой, позволило увеличить устойчивость свинцового анода благодаря предотвращению доступа к нему ацетат - ионов. Ион ацетата, попадая в среднюю камеру, превращается под действием серной кислоты в недиссоциированную молекулу уксусной кислоты, скорость миграции которой равна нулю. Тем не менее, возможна диффузия молекул уксусной кислоты в анодную камеру. Ввиду этого необходима периодическая замена используемого раствора серной кислоты на свежую в анодной и средней камерах.

Выводы:

1. Показано, что при электрохимической утилизации раствора химического никелирования скорость процесса и катодный выход по току никеля зависят от состава раствора и плотности тока, причем при повышении плотности тока процесс интенсифицируется и снижается расход электроэнергии.

2. Повышение начального значения рН до 6-7 позволяет существенно сократить продолжительность электролиза и повысить выход по току.

3. Применение трехкамерного варианта электролизера позволяет использовать в качестве анода свинец.

*Российский химико-технологический
университет им. Д.И.Менделеева,
Москва, Россия
Mendeleyev University of Chemical Technology of
Russia, Moscow, Russia*

Электроизвлечение меди из сернокислого промывного раствора ванны улавливания на проточные изоэлектропроводные углеродные волокнистые электроды

Варенцов В.К., Юсин С.И., Варенцова В.И.

Изучена динамика электролитического извлечения меди из сернокислого раствора на углеродные волокнистые электроды (УВЭ) с постоянной электропроводностью по толщине электрода в зависимости от плотности тока (5, 15, 25 А/дм²). Установлено, что в исследованном интервале плотности тока при исходной элек-тропроводности УВЭ $4,6 \cdot 10^{-1} \div 1,8 \cdot 10^{-6}$ См/см в процессе электролиза происходит изменение равномерности распределения осадка меди по толщине электрода, изменение выхода меди по току и скорости её извлечения.

Copper Electrowinning from Rinse Water after Copper Plating Using Through-flow Isoelectroconductive Carbon-fiber Electrodes

Varentsov V.K., Usin S.I., Varentsova V.I.

Dynamics of copper recovery from the solution containing Cu 0,16 g/l, H₂SO₄ 25 g/l, (NH₄)₂SO₄ 80 g/l and simulating rinse water in reclaim tanks was studied using carbon-fiber cathodes (CFC). Initial conductivity of the CFC was $4,6 \cdot 10^{-1}$ to $1,8 \cdot 10^{-8}$ Sm/cm and current density was equal to 5, 15 and 25 A/dm² (Table 1, Fig.3-6). An increase in the current density from 5 up to 25 A/dm² results in lower current efficiency and higher deposition rate (Figs. 4a, 6a, 8a, 10a, 4b, 6b, 8b, 10b). Individual properties of CFC which represent the electrode can be seen after 60-120 min of the electrolysis. Most uniform distribution of copper deposit across the electrode is observed at 15 A/dm² and deposition time 60-120 min for АНМ-type of the electrode (Fig.5b). Maximum amount of copper deposit obtained at the electrode before it is completely clogged by copper corresponds to CFC with χ 10^{-2} - 10^{-6} Sm/cm, cur-

rent density 15-25 A/dm² and was equal to 14-16 g of copper per 1 g of CFC (АНМ, КНМ 450М). For a design used - rear supply of the solution to the cathode, rear current load and fluid flow rate 0,4 ml/(s*cm²) most effective current density turned to be equal to ~15 A/dm². This current density ensured high current efficiency and deposition rate. A decrease in CFC porosity for the electrodes with high conductivity and high reacting activity results in reducing the amount of copper deposit down to 5-6g per 1g of CFC (Carbonetcalon TR-24, Fig.10). For types of CFC studied the data were obtained which allow to use these materials for the recovery of copper from sulfate-based rinse water in reclaim tanks. Copper is deposited with high current efficiency and rate which ensures the maintaining of copper ions concentration in the reclaim tanks at low and constant level.

Введение

Электролитическое осаждение меди из сернокислых электролитов на проточные электроды из углеродных волокнистых материалов (УВМ) применяется в технологических процессах нанесения медных покрытий [1-3] и в процессах получения композиционных материалов на основе УВМ [4]. В первом случае, как было показано в [1], медь можно осаждать на катод из УВМ из различных растворов, образующихся при нанесении и травлении медных покрытий, например, из про-

мывных растворов ванн улавливания процессов гальванического и химического меднения изделий из металлов и диэлектриков, отработанных растворов активирования и др.

Один из вариантов использования технологии – электролитическое извлечение меди из растворов ванн улавливания в автоматизированных линиях металлизации изделий и в производстве печатных плат [1]. В этом случае условия электролиза должны обеспечивать максимально возможное количество осаждаемого металла на единицу

массы УВМ и высокую производительность процесса. Последнее предполагает полное извлечение металла, вносимого в ванну улавливания с промываемыми деталями за период времени между двумя последовательными промывками. При этом концентрация ионов металла в ваннах улавливания должна поддерживаться на определённом уровне, обеспечивающем высокий выход металла по току, а концентрация компонентов фонового электролита создавать хорошую электропроводность раствора. Процесс электроизвлечения металлов из ванн улавливания, организованный по схеме, представленной на рис. 1, в комбинации с различными физико-химическими методами позволяет не только извлекать, но и возвращать ценные компоненты в технологический процесс [2,3].

Одними из основных факторов, изменением которых можно добиться указанных целей, являются плотность тока и электропроводность УВМ. Известно, что при использовании схемы тыльной по отношению к противоэлектроду подачи раствора в электрод с тыльным токоподводом в условиях электроосаждения металла по всей толщине углеродного волокнистого электрода (УВЭ) на предельном диффузионном токе в зависимости от соотношения удельных электропроводностей материала электрода ($\chi_{УВМ}$) и раствора ($\chi_{р-ра}$) в начальной фазе электролиза основная часть металла осаждается на тыльной ($\chi_{УВМ} \ll \chi_{р-ра}$), фронтальной ($\chi_{УВМ} \gg \chi_{р-ра}$) сторонах или симметрично ($\chi_{УВМ} = \chi_{р-ра}$) относительно середины электрода. В реальных условиях электролиза предельный диффузионный ток по осажденному металлу редко реализуется по всей толщине электрода и по мере осаждения металла соотношение $\chi_{УВМ}/\chi_{р-ра}$ меняется, причём на различных участках электрода оно будет разным за счёт разного количества

выделившегося металла [5]. При этом по мере осаждения металла, очевидно, будут меняться показатели процесса.

Поэтому важным вопросом, связанным с осаждением металлов на электроды из УВМ, является изучение изменения характеристик процесса во времени: изменение распределения осадка металла по толщине электрода; изменение показателей, характеризующих процесс в зависимости от плотности тока и соотношения электропроводностей раствора и материала электрода.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния плотности тока на динамику электроосаждения меди из сернокислого раствора на электроды из УВМ, отличающиеся исходной удельной электропроводностью, применительно к электроизвлечению меди из растворов ванн улавливания автоматизированной гальванической линии. Использовали изоэлектропроводный электрод, исходная электропроводность которого была постоянна по толщине.

Методика экспериментов

В предлагаемой работе рассмотрен случай, моделирующий реальный технологический процесс извлечения меди из ванны улавливания. Раствор состава (г/л): Cu 0,16, H₂SO₄ 25, (NH₄)₂SO₄ 80, объёмом 250 мл, циркулировал между электролитической ячейкой (электролизером) и ёмкостью (ванной улавливания) с объёмной скоростью 0,4 мл/(с · см²) (миллилитров раствора в секунду через 1 см² габаритной площади УВЭ) (рис.2). Удельная электрическая проводимость раствора равна 0,101 См/см. Через определённые промежутки времени в зависимости от скорости извлечения меди в ёмкость вносилась порция электролита меднения, содержащего (г/л): CuSO₄ 150,

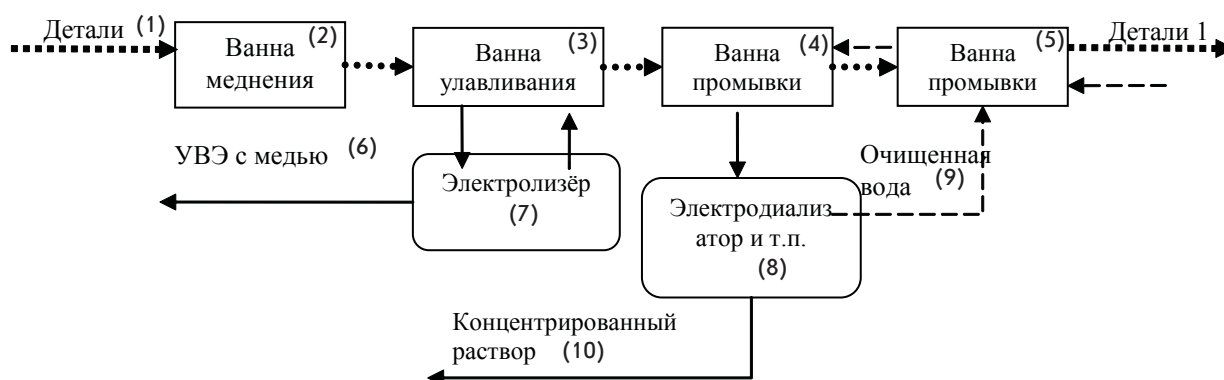


Рис.1. Комбинированная схема переработки промывных растворов.

Fig.1. Combined process for rinse water treatment: 1. – Parts; 2. – Copper plating tank; 3. – Reclaim tank; 4,5. – Rinsing tank; 6,7. – Electrolytic cell with carbon-fiber cathode; 8. - Electrolysis tank; 9. – Purified water; 10. – Concentrated solution

H_2SO_4 25, $(NH_4)_2SO_4$ 80. Общий объём электролита оставался постоянным, концентрация ионов меди поддерживалась в интервале $0,160 \pm 0,03$ г/л. Концентрацию ионов меди в растворе определяли методом прямой вольтамперометрии на обновляемом графитовом микроэлектроде [6].

Исследования проводились в гальваностатических условиях при трёх плотностях тока: 5, 15 и 25 А/дм² в течение 60-420 мин. Катод толщиной 6 мм состоял из 5 слоёв УВМ, анод - платиновая проволока, токоподвод - пластина из перфорированного титана. Использовали схему тыльной по отношению к противозлектроду подачи раствора в электрод с тыльным токоподводом. Сторона электрода, прилегающая к перфорированному токоподводу - тыльная, близлежащая к аноду - фронтальная. Толщина электрода была близка к максимально возможной толщине электрода, используемого в промышленности [1-3,7,8]. Для исследования были выбраны образцы нетканых УВМ типа ватина или войлока [4] с различной удельной электропроводностью. Их свойства приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства углеродных волокнистых материалов [3,8].

Table 1. Properties of carbon-fiber materials [3,8]

Материал Material	χ , См/см; Sm/cm	r, мкм, μm	Sp, см ² /г; Cm ² /g	ε
ВНГ-50; VNG-50	$4,6 \cdot 10^{-1}$	6,0	1900	0,92
АНМ; ANM	$1,5 \cdot 10^{-2}$	6,1	2150	0,91
КНМ-450М KNM-450M	$1,8 \cdot 10^{-6}$	6,1	2200	0,92
Карбонеткалон ТК-24 Carbonetkalon	$4,1 \cdot 10^{-1}$	3,5	2830	0,87

где: χ - удельная электрическая проводимость УВМ; r - радиус волокон, составляющих УВМ; Sp - реакционная поверхность, определенная весовым методом; ε - пористость.

χ - specific conductivity of a material, UVM; r - fibers radius, UVM; Sp - active surface area determined gravimetrically; ε - porosity.

Материалы также отличались величиной удельной поверхности и конфигурацией волокон. Для каждого эксперимента использовали новый электрод, состоящий из пяти слоёв, каждый слой УВМ взвешивали на аналитических весах до и после электролиза с точностью 0,0001 г. После электролиза электрод промывали дистиллиро-

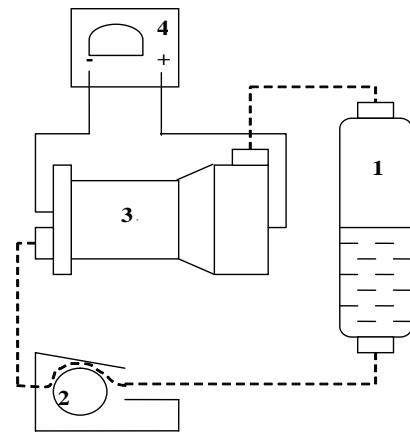


Рис. 2. Схема лабораторной установки: 1. - ёмкость с раствором, 2. - насос, 3. - электролитическая ячейка, 4. - источник тока.

Fig.2. Laboratory unit: 1. - solution container; 2. - pump; 3. - electrolytic cell; 4. - current source

ванной водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С до постоянного веса. Массу осевшего металла определяли по разнице в весе УВМ до и после электролиза. Основное внимание уделялось характеру распределения осадка металла по толщине электрода в процессе осаждения, при этом контролировались следующие параметры: выход меди по току (ВТ, %), скорость извлечения меди (U, мг/(мин · см²) - миллиграммов меди в минуту на 1 см² габаритной площади УВЭ), масса меди, осевшая на каждый слой УВЭ, отнесённая к массе слоя электрода (m_{Cu}/m_{UVM}). Наибольшее время электролиза (420 минут) определялось временем электролиза до «забивки» металлом одного из слоёв УВМ, приводящей к существенному снижению или прекращению потока раствора сквозь электрод.

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим результаты исследований, полученных на УВЭ с различной электропроводностью, последовательно от высокой к низкой электропроводности материалов. Предварительные расчёты с использованием известных формул [8-9] показали, что при плотности тока 15 А/дм² на значительной толщине электрода (~0,5 см) электроосаждение меди будет осуществляться на предельном диффузионном токе. При этом предполагалось, что электропроводность электрода равна или больше электропроводности раствора - ситуация, когда используется хорошо электропроводный УВМ или УВМ с осаждённой медью. Естественно, для материалов с низкой электропроводностью в ис-

ходном состоянии системы (до осаждения меди) эта толщина значительно меньше (~ 0,1 см). С учётом увеличения электропроводности материала электрода и снижения концентрации ионов меди за «проход» раствора через электрод толщина электрода, на которой ионы меди разряжаются на предельном диффузионном токе, возрастает до 0,6–0,7 см. Поэтому для исследований были выбраны три плотности тока: 5, 15, 25 А/дм², при которых, соответственно: 1) значительная часть электрода не «работает» на предельном диффузионном токе, 2) электрод в основном «работает» на предельном диффузионном токе и 3) ионы меди разряжаются на предельном диффузионном токе и процесс сопровождается выделением водорода.

Электрод из УВМ с высокой электропроводностью (ВНГ-50)

Плотность тока 5 А/дм². В процессе электролиза большая часть меди осаждается на фронтальной стороне электрода, увеличивается разница в количестве меди, выделившейся на тыльной и фронтальной сторонах электрода (рис. 3 а). Приведённые на графиках значения $m_{Cu}/m_{УВМ}$ относятся к середине каждого слоя УВМ, составляющего электрод. После 420 минут электролиза график распределения меди по толщине электрода представляет собой параболу с минимумом в средней части электрода. Масса меди на фронтальной части электрода примерно в два

раза больше, чем на тыльной. Отношение массы меди, выделившейся на фронтальной части электрода, к массе меди в средней части электрода составляет ~ 2,6. Процесс характеризуется стабильными высокими показателями выхода меди по току (80–99 %) и скоростью её осаждения (~ 1 мг/(мин · см²)) (рис. 4). По мере осаждения меди возрастает неравномерность её распределения по толщине электрода.

Увеличение плотности тока до 15 и 25 А/дм² приводит к изменению картины распределения осадка меди (рис. 3 б, в). Наблюдается более равномерное её осаждение по толщине электрода в течение значительного времени электролиза. Так после 180 минут электролиза отношение массы меди, осевшей на фронтальной стороне электрода (m_f), к массе на его тыльной стороне (m_r) при плотностях тока 5, 15 и 25 А/дм² составляет, соответственно, 2,4; 1,7; 0,8. Дальнейшее увеличение времени электролиза приводит к увеличению массы меди, осевшей на фронтальной стороне. Примечательно, что наибольшее количество меди наблюдается на втором от фронтальной стороны слое электрода. При плотностях тока 15 и 25 А/дм² процесс электроосаждения меди характеризуется мало изменяющимися во времени значениями выхода меди по току и скорости её осаждения: выход меди по току значительно снизился (по сравнению с процессом при 5 А/дм²), однако скорость её осаждения заметно увеличилась, но

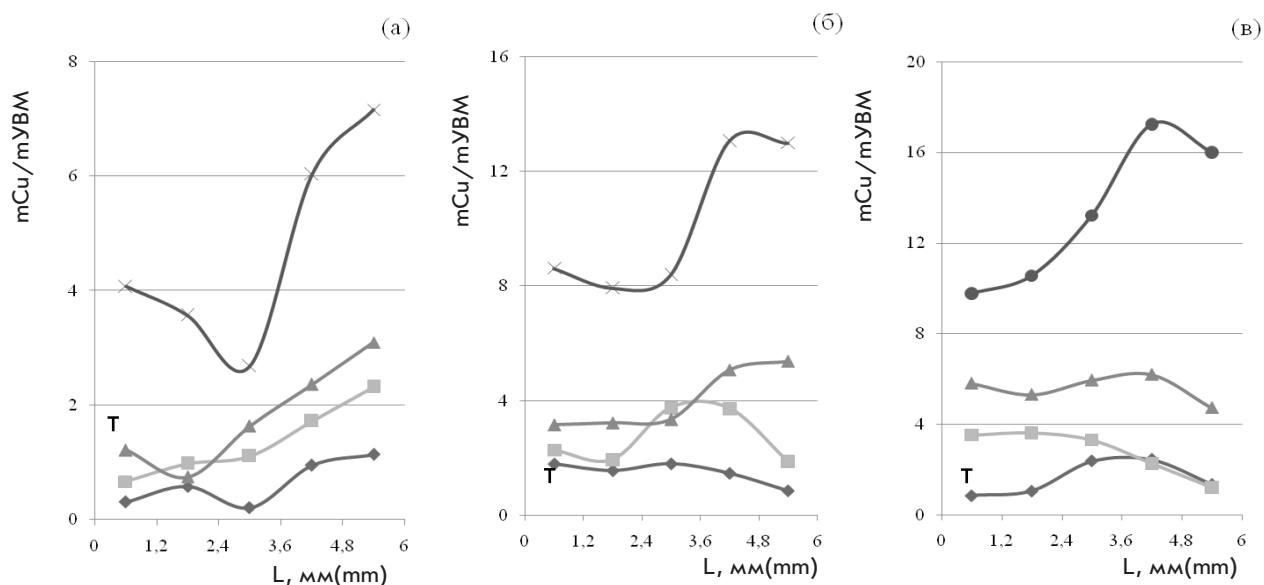


Рис. 3. Рис. 3. Зависимости отношения массы меди к массе УВМ ($m_{Cu}/m_{УВМ}$) от толщины электрода (L , мм) при плотностях тока (А/дм²): а.-5, б.-10, в.- 25 и времени электролиза: ◆— 60 мин, ■— 120 мин, ▲— 180 мин, ●— 390 мин, ✕— 420 мин. Т – тыльная сторона электрода. УВМ – ВНГ-50.

Fig.3. Effect of electrode thickness on the ratio of copper deposit to CFC mass at c.d. (A/dm²): а. – 5; б. – 10; в. – 25 and electrolysis time ◆— 60 min, ■— 120 min, ▲— 180 min, ●— 390 min, ✕— 420 min. Т – rear ВНГ-50-electrode side

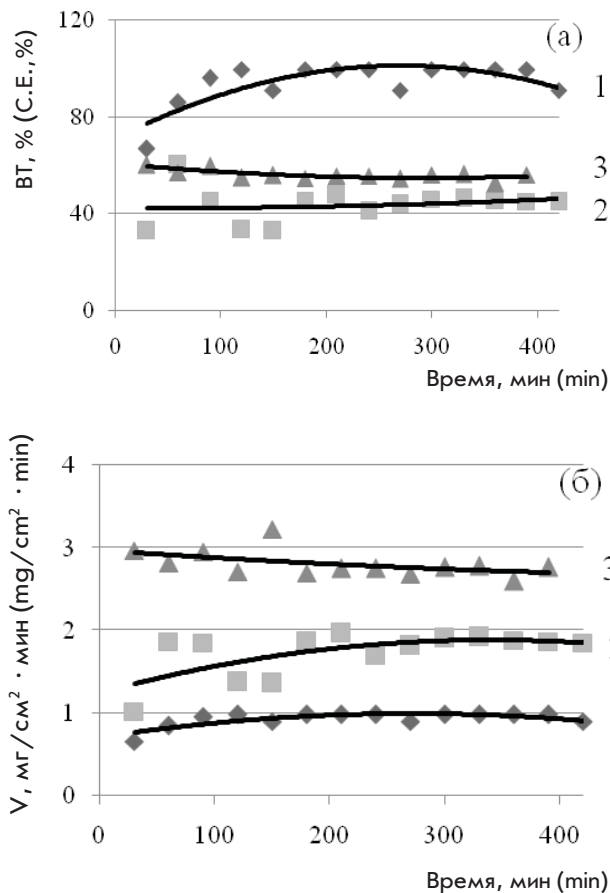


Рис.4. Зависимость выхода по току меди (ВТ, %) (а) и скорости её извлечения (V , мг/(см² · мин)) (б) от времени электролиза (τ , мин) при плотности тока (А/дм²): 1. - 5, 2. - 15, 3. - 25. Т – тыльная сторона электрода. УВМ – ВНГ-50.

Fig.4. Copper current efficiency, % (a) and recovery rate, V , mg/(cm²/min) (b), vs. the electrolysis time, τ , min, Т – rear "ВНГ-50" CFC side

не пропорционально плотности тока (рис.4). Такие изменения показателей (ВТ и V) обусловлены, вероятно, восстановлением ионов водорода. Что касается снижения количества выделившейся меди с ростом плотности тока на крайнем фронтальном слое, относительно второго (от фронтальной стороны) слоя, то, очевидно, это связано как со значительным уменьшением концентрации ионов меди за «проход» раствора сквозь объём электрода, так и с выделением водорода. Уменьшение концентрации ионов меди за «проход» раствора через электрод при плотности тока 25 А/дм² составило 99%.

Электрод из УВМ с низкой электропроводностью (АНМ, КНМ-450М)

1. АНМ

На УВМ с низкой электропроводностью характер распределения осадка меди по толщине

электрода существенно меняется. При плотности тока 5 А/дм² осадок меди локализуется на тыльной стороне электрода в течение длительного времени электролиза (рис. 5 а). Во время электролиза сначала наблюдается увеличение количества меди, осаждаемой в центре электрода (180 минут электролиза), затем – на фронтальной стороне (420 мин). Выход меди по току и скорость её осаждения в процессе электролиза возрастают почти в 2 раза, однако не достигают аналогичных показателей, полученных на УВМ с высокой электропроводностью типа ВНГ-50.

При плотности тока 15 А/дм² в течение длительного времени электролиза наблюдается достаточно равномерное распределение осадка по толщине электрода (рис. 5 б). В дальнейшем, как и на электроде из ВНГ-50 большая часть меди осаждается на фронтальной части электрода. Скорость осаждения и выход по току меди в период времени до 150-200 минут несколько возрастают (рис. 6), достигая максимального значения (выход по току равен 68% и скорость осаждения – 2,2 мг/(мин · см²)), и затем снижаются. Причём в отличие от процесса электроосаждения меди на электроде из ВНГ-50, увеличение плотности тока от 5 до 15 А/дм² приводит не к снижению выхода по току меди (ВНГ-50), а к заметному его увеличению. Распределение осадка меди по толщине электрода в процессе электролиза при плотности тока 25 А/дм² отличается от рассмотренных выше аналогичных зависимостей. При времени электролиза 60 минут наибольшее количество меди осаждается на тыльной стороне электрода. После 420 минут электролиза большая часть меди выделилась на первых четырёх слоях электрода, отношение массы меди в средней части электрода к массе меди на крайнем фронтальном слое более 3. Выхода по току и скорости извлечения меди (рис. 6) с самого начала электролиза имеют высокие значения и меняются в узком интервале: выход по току 47-54% и скорость осаждения 2,3-2,7 мг/(мин · см²).

2. КНМ-450М

Результаты, полученные при плотности тока 5 А/дм², показывают, что как и для УВМ типа АНМ в начальной фазе электролиза (~ 120 минут) медь осаждается главным образом на тыльной стороне электрода (рис. 7а). В дальнейшем происходит существенное изменение характера распределения осадка по толщине электрода, через 420 минут электролиза кривая распределения осадка имеет сложный вид с минимумом и двумя максимумами. В отличие от данных, полученных на ВНГ-50 и АНМ, максимальное количество меди выделилось на втором от фронтальной стороны слое электрода. Отношение максимальной массы

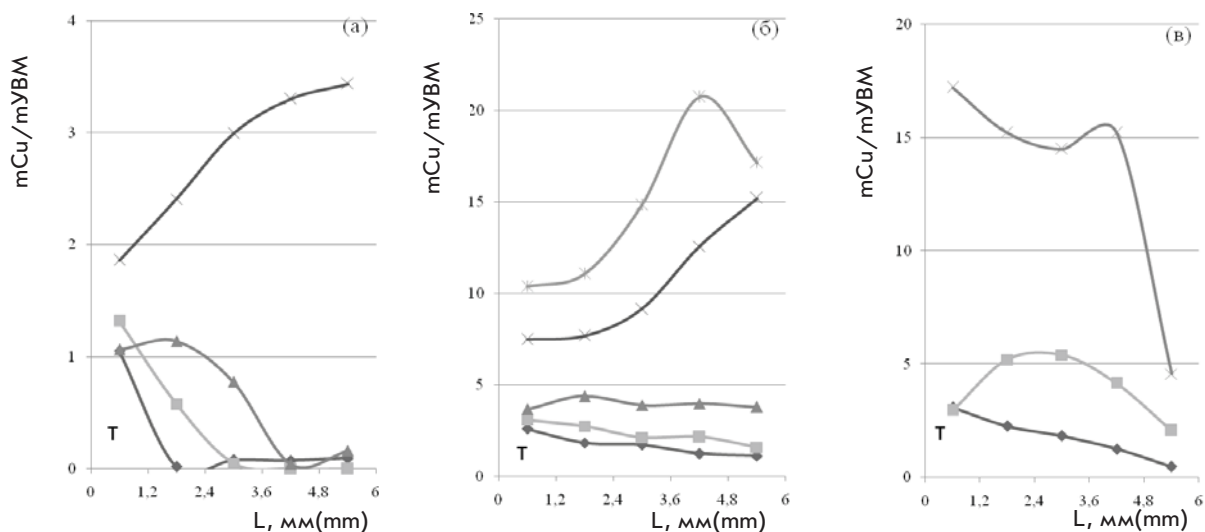


Рис. 5. Зависимости отношения массы меди к массе УВМ ($m_{Cu}/m_{УВМ}$) от толщины электрода (L , мм) при плотности тока (A/dm^2): а.-5, б.-10, в.- 25 и времени электролиза: ◆-60 мин, ■-120 мин, ▲-180 мин, ✕-420 мин, * 540 мин. УВМ – АНМ.

Fig.5. Ratio of copper mass to CFC ("АНМ") mass ($m_{Cu}/m_{УВМ}$) vs. on electrode thickness (L , mm) at c.d. (A/dm^2): а.-5, б.-10, в.- 25 and electrolysis time: ◆-60 min, ■-120 min, ▲-180 min, ✕-420 min, * 540 min

меди к минимальной по толщине электрода через 420 минут электролиза составило ~ 3 . Зависимости выхода меди по току и скорости её осаждения существенно отличаются от таковых, полученных для АНМ, и свидетельствуют о более эффективном осаждении меди на электроде из КНМ-450.

При повышении плотности тока до 15 A/dm^2 основное количество меди осаждается на тыльной стороне электрода (рис. 7 б). Значения выхода меди по току и скорости её осаждения возрастают в течение всего времени электролиза и достигают соответственно $\sim 75\%$ и $2,4 \text{ мг}/(\text{мин} \cdot \text{см}^2)$ (Рис.8).

При увеличении плотности тока до 25 A/dm^2 медь также преимущественно осаждается на тыльной стороне электрода в течение 60-120 минут электролиза (рис. 7 в). После 420 минут электролиза график распределения меди по толщине электрода имеет максимум на втором от фронта слое. Процесс осаждения меди характеризуется более низкими значениями выхода меди по току, чем при плотности тока 15 A/dm^2 , при этом выход по току и скорость осаждения меди в процессе электролиза изменяются меньше (рис. 8).

Электрод из УВМ с высокой электропроводностью и низкой пористостью (Карбонеткалон ТК-24)

Нетканые УВМ в большинстве своём наряду с высокой удельной реакционной поверхностью обладают высокой пористостью $> 90\%$ [3,8]. При их использовании в качестве катодов достигается высокая скорость осаждения металла - на

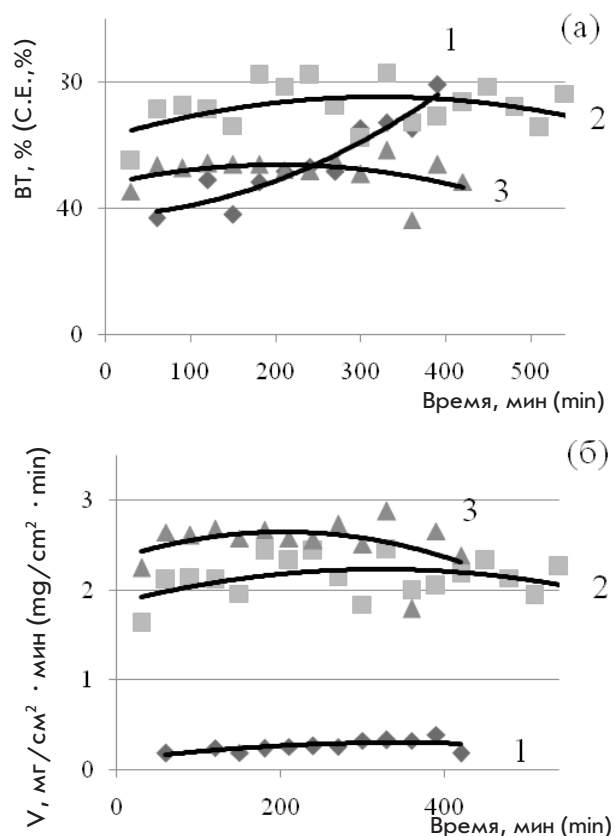


Рис.6. Зависимость выхода меди по току ($ВТ, \%$) (а) и скорости её извлечения ($V, \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$) (б) от времени электролиза (τ , мин) при плотности тока (A/dm^2): 1. - 5, 2. - 15, 3. - 25. УВМ – АНМ.

Fig.6. Copper current efficiency ($\%$) and recovery rate ($V, \text{мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$) as a function of electrolysis time (τ , min) at c.d. (A/dm^2): 1. - 5; 2. - 15; 3. - 25. CFC – "АНМ".

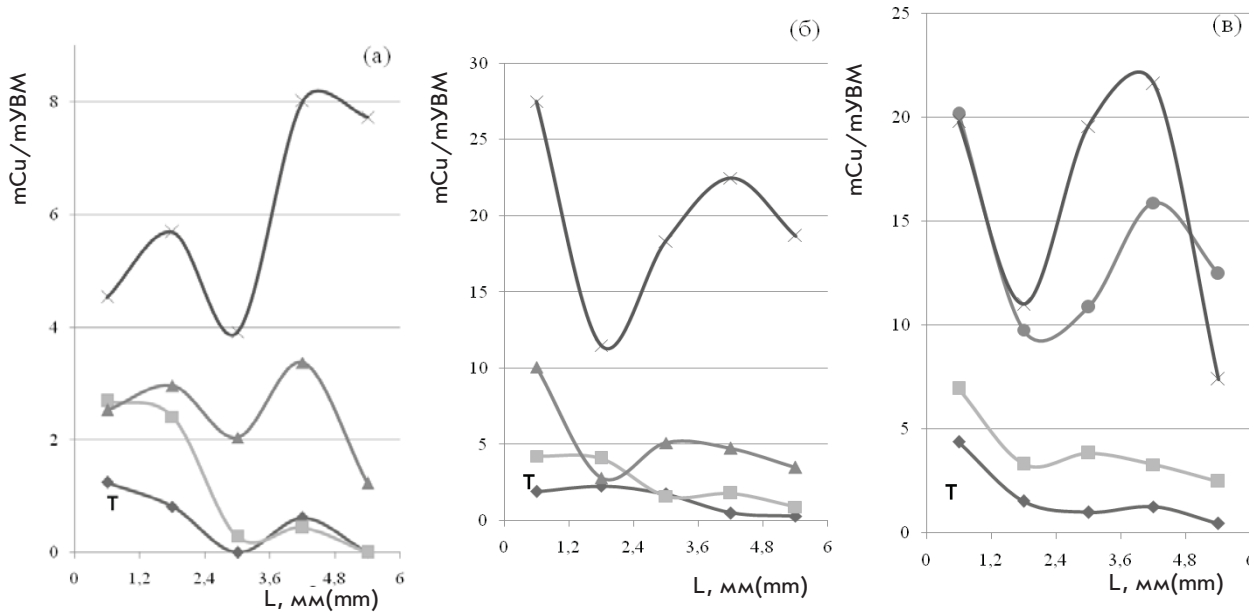


Рис. 7. Зависимости отношения массы меди к массе УВМ ($m_{Cu}/m_{УВМ}$) от толщины электрода (L , мм) при плотности тока (A/dm^2): а.-5, б.-15, в.- 25 и времени электролиза: ◆- 60 мин, ■-120 мин, ▲-180 мин, ●- 300 мин, ✕- 420 мин. УВМ – КНМ-450М.

Fig.7. Ratio of copper mass to CFC ("КНМ-450М") mass ($m_{Cu}/m_{УВМ}$) as function of electrode thickness (L , mm) at c.d. (A/dm^2): а.-5, б.-15, в.- 25 and electrolysis time: ◆- 60 min, ■-120 min, ▲-180 min, ●- 300 min, ✕- 420 min

один грамм УВМ осаждается до 15-40 г металла в зависимости от условий электролиза и природы металла [1-3,7,8]. Поэтому было интересно оценить эффективность осаждения меди на электрод с высокой удельной поверхностью, но с более низкой пористостью, чем рассмотренные выше УВМ. Целесообразно также рассмотреть динамику осаждения меди на материале с низкой пористостью, что важно для процесса его металлизации при производстве композиционных материалов. В качестве такого материала из известных в настоящее время УВМ выбран карбонеткалон ТК-24, содержащий наибольшее количество графита (99,9%) (табл. 1).

При плотности тока 5 A/dm^2 графики распределения осадка меди по толщине электрода независимо от времени электролиза представляют собой возрастающие от тыльной к фронтальной стороне электрода экспоненциальные кривые (рис. 9 а). За максимальное время электролиза (420 минут) на фронтальном слое электрода осаждается в ~ 4,5 раза больше меди, чем на тыльном. Характер зависимостей выхода меди по току и скорости её осаждения подобен аналогичным зависимостям, полученным на материале ВНГ-50, однако их значения ниже (рис.10).

При плотности тока 15 A/dm^2 медь осаждается неравномерно. В начальный период электролиза (до 60 минут) осадок осаждается преимущественно на тыльной стороне электрода (рис. 9б), в

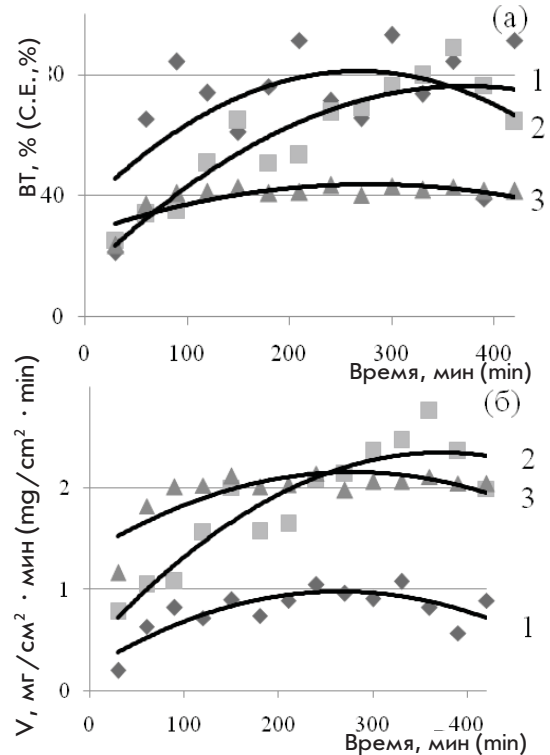


Рис.8. Зависимость выхода меди по току ($ВТ, \%$) (а) и скорости её извлечения ($V, мг/(см^2 \cdot мин)$) (б) от времени электролиза (τ , мин) при плотности тока (A/dm^2): 1. - 5, 2. - 15, 3. - 25. УВМ – КНМ-450М.

Fig.8. Copper current efficiency, % (а) and recovery rate ($V, мг/(см^2 \cdot мин)$) (б) as function of electrolysis time (τ , min) at c.d. (A/dm^2): 1. - 5; 2. - 15; 3. - 25. CFC – "КНМ-450М".

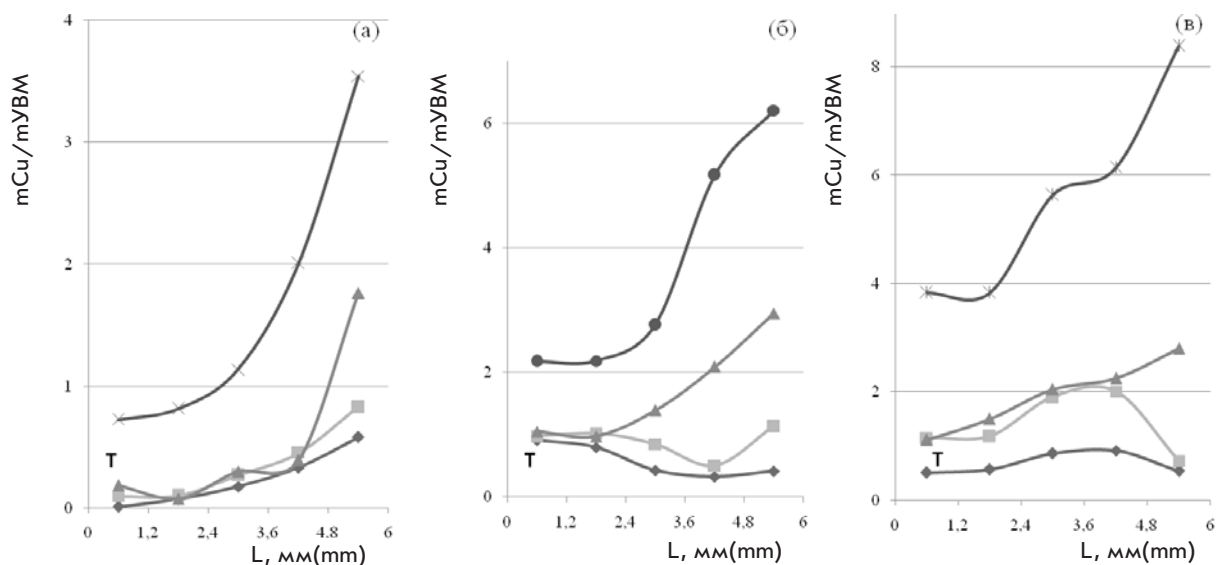


Рис. 9. Зависимости отношения массы меди к массе УВМ ($m_{Cu}/m_{УВМ}$) от толщины электрода (L , мм) при плотности тока (A/dm^2): а.-5, б.-15, в.- 25 и времени электролиза: \blacklozenge 60 мин, \blacksquare 120 мин, \blacktriangle 180 мин, \bullet 300 мин, \times 420 мин. УВМ – Карбонеткалон ТК-24.

Fig.9. Ratio of copper mass to CFC mass ($m_{Cu}/m_{УВМ}$) as function of electrode thickness (L , mm) at c.d. (A/dm^2): а.-5, б.-15, в.- 25 and electrolysis time: \blacklozenge 60 min, \blacksquare 120 min, \blacktriangle 180 min, \bullet 300 min, \times 420 min. "Carbonetkalon ТК-24".

дальнейшем большее количество меди выделяется на фронтальной стороне электрода. Через 330 минут электролиза проток раствора через электрод прекращается вследствие «забивки» фронтального слоя осадком меди, при этом на 1 г фронтального слоя материала выделилось 6,2 г меди. Выход меди по току и скорость её осаждения в процессе электролиза почти не меняются. По сравнению с данными, полученными на ВНГ-50, выход по току несколько выше, скорость осаждения – ниже.

В процессе электролиза при плотности тока до 25 A/dm^2 после 330 минут электролиза медь осаждается преимущественно на фронтальной стороне электрода (рис.9 в). Это приводит к прекращению протока раствора сквозь электрод. Осаждение меди сопровождается увеличением выхода меди по току и скорости её осаждения в процессе электролиза (рис. 10). Максимальные значения этих параметров близки к аналогичным данным, полученным на материале ВНГ-50. Отношение общей массы меди, осевшей на электрод из материала типа карбонеткалон ТК-24, в среднем в 3 раза меньше, чем на материале типа ВНГ-50, при аналогичных условиях проведения электролиза.

Заключение

Исследована динамика электроосаждения меди из сернокислого раствора на электроды из УВМ, отличающиеся исходной удельной электропроводностью, применительно к электроизвлечению меди из растворов ванн улавливания автома-

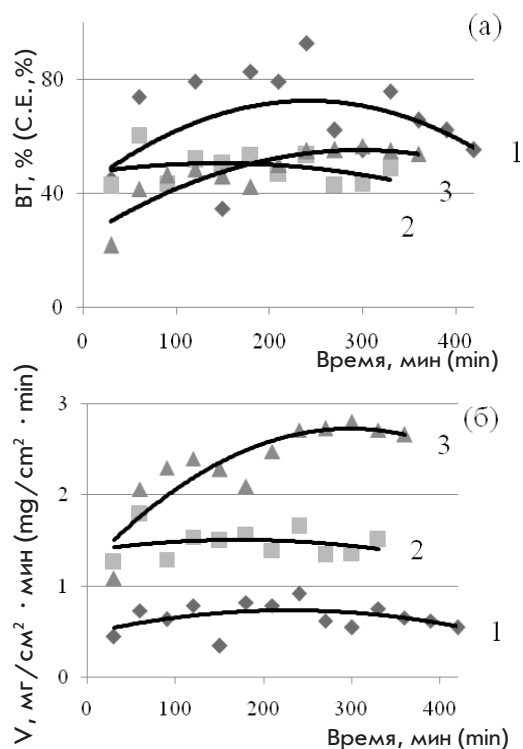


Рис. 10. Зависимость выхода по току меди (ВТ, %) (а) и скорости её извлечения (V , $mg/(cm^2 \cdot min)$) (б) от времени электролиза (τ , мин) при плотности тока (A/dm^2): 1. - 5, 2. - 15, 3. - 25. УВМ – Карбонеткалон ТК-24.
Fig.10. Copper current efficiency, % (а) and recovery rate (V , $mg/(cm^2 \cdot min)$) (б) as function of electrolysis time (τ , min) aut c.d. (A/dm^2): 1. - 5, 2. - 15, 3. - 25. "Carbonetkalon ТК-24".

тизированной линии гальванопокрытий. Показано, что равномерность распределения осадка меди по толщине электрода и масса меди, осаждаемой на единицу массы УВМ, определяются величиной плотности катодного тока, длительностью электролиза и исходной электропроводностью углеродных волокнистых материалов, составляющих катод. Увеличение плотности тока от 5 до 25 А/дм², как правило, приводит к увеличению скорости извлечения меди, уменьшению её выхода по току, изменению равномерности распределения металла по толщине электрода. Наиболее равномерно осадок меди по толщине электрода распределился при длительности электролиза 60-120 минут на УВМ типа АНМ. Наибольшее удельное количество меди, осаждаемое за время от начала электролиза до «забивки» электрода металлом, характерно для электродов с низкой электропроводностью ($10^{-2} - 10^{-6}$ См/см) при высоких плотностях тока (15, 25 А/дм²) и составляет 14-16 г на грамм УВМ (АНМ, КНМ-450М). Использование углеродных волокнистых электродов с низкой пористостью для процессов извлечения металлов из растворов ограничивается малым удельным количеством металла, осаждаемого на такие УВМ (4-6 г на 1 г УВЭ).

Результаты, полученные для электродов из УВМ с высокой (ВНГ-50) и низкой (АНМ, КНМ-450М) электропроводностью, позволяют рекомендовать их для эффективного электролитического извлечения меди из сернокислых растворов ванн улавливания. Медь извлекается с высоким выходом по току и скоростью, обеспечивающей поддержание ионов меди в ванне улавливания на низком и постоянном уровне, что значительно снижает нагрузку на последующих стадиях очистки сточных вод от токсичных ионов.

Литература

1. Варенцов В.К., Варенцова В.И. Гальванотехника и обработка поверхности. - 1998. - 6. №8. - С.36.
2. Варенцов В.К. Изв. СО АН СССР, Серия хим. Наук. - 1988. №1. - С.124.
3. Варенцов В.К. Автореф. дис. д.т.н. Свердловск., 1990, - 41с.
4. Фиалков А.С. Углерод. Межслоёвые соединения и композиты на его основе, М.: Аспект-Пресс, 1997. - 718 с.
5. Юсин С.И., Варенцов В.К. Труды 3-го международного форума «Актуальные проблемы современной науки». Естественные науки. Часть 7. Физическая химия. Са-мара: Самар. гос. техн. ун-т. - 2007. - С.53.
6. Клетеник Ю.Б., Тарасова В.А. Известия СО АН СССР. - 1986. №5. - Вып.2. - С.84.
7. Варенцов В.К. Химия в интересах устойчивого развития. - 1997. №5. - С. 147.
8. Варенцов В.К. Интенсификация электрохимических процессов / Под ред. А.П. Томилова. М.: Наука. - 1988. - С. 94.
9. Маслий А.И., Поддубный Н.П. Электрохимия. 1978-42-С.149.

*Новосибирский Государственный
Технический Университет, Институт Химии
Твёрдого Тела и Механохимии СО РАН,
Новосибирск
State Technical University, Novosibirsk,
Russia*

Вопросы и ответы

Вопрос:

Здравствуйте! Ответьте, пожалуйста, на вопрос. После замены аммиачного электролита цинкования (аммоний хлористый, окись цинка, борная кислота, клей мездровый), долгое время (около 1 недели) не выходило хорошее покрытие, детали получались темного цвета. После корректировок и проработки, цинкование на подвесках начало получаться, но в барабане до сих пор этого не наблюдается, детали так же выходят темно-серые, а после пассивации: темно-зеленые и без радужных оттенков. На мой взгляд, в электролите происходит быстрое растворение анодов, это было видно при проработке: на катодах образовывался толстый слой темно-серого рыхлого песка. Что может быть причиной данной проблемы и как нам ее решить?

Ответ:

Уважаемые коллеги!

Применяемый вами электролит несмотря на свою архаичность, имеет право на «жизнь» и, как следует из вашего сообщения, применяется в промышленности. Из своего личного опыта применения такого точно электролита 45 лет назад, могу сказать, что обычно никаких проблем в его работе не возникает, причем, в барабанах покрытие всегда лучше, чем на подвесках за счет небольшого галтовочного эффекта.

Причинами некачественного покрытия в новом электролите, являются, возможно, ошибки при его приготовлении, например, некачественные исходные химикаты, клей или вода. Быстрое растворение анодов говорит об очень низком значении рН.

К сожалению, не приведены данные о реальном составе приготовленного электролита и его рН, что затрудняет дать конкретные рекомендации. Тем не менее, следует сделать следующее: приготовить 1 литр нового электролита на дистиллированной воде из тех же химикатов без добавления клея и проверить его на угловой ячейке Хулла объёмом 270 мл. При токе 1А покрытие должно получиться светло-серым без блеска по всей пластинке. Затем добавить клей и повторить тест. Темное покрытие без клея будет говорить о плохих исходных материалах, темное покрытие после добавления клея - о плохом клее.

Исходя из результатов тестирования в ячейке, надо принять решение по производственной ванне: или менять электролит (если его объем не велик), или прорабатывать током, корректировать рН, исключив корректировку некачественными материалами. Обычно такие электролиты поддаются «лечению» проработкой при низкой плотности тока на гофрированных катодах.

Продумайте также возможность замены аммиачного электролита на современные слабокислые электролиты цинкования с органическими добавками, которые позволяют получать блестящие покрытия в широком диапазоне плотностей тока.

Удачи Вам!

*Член редколлегии журнала
В.В. Окулов*

P.S. Методика работы с угловыми ячейками есть в книге «Цинкование. Техника и технология», приобрести которую можно на кафедре ТЭП РХТУ им. Менделеева.

Дополнение к ответу на вопрос читателей, опубликованному в журнале "Гальванотехника и обработка поверхности", том XV, 2007, №1, с.59

К вопросу о терминах "кроющая способность" и "рассеивающая способность"

В ответе профессоров Кудрявцева В.Н. и Кругликова С.С. отмечено, что кроющая способность электролита характеризуется минимальной плотностью тока, при которой начинается электроосаждение металла, и что между кроющей и рассеивающей способностями прямой связи нет.

Не отрицая однозначную зависимость между кроющей способностью электролита и плотностью тока начала электроосаждения металла, вместе с тем считаю целесообразным изложить свою точку зрения на термин «кроющая способность электролита».

На мой взгляд, под кроющей способностью электролита следует понимать возможность наносить из этого электролита покрытие необходимого качества на всей поверхности детали.

Чем более сложнопрофилированную деталь можно качественно покрыть в электролите, тем большей кроющей способностью он обладает. Электролит будет обладать недостаточной кроющей способностью, если на участках поверхности детали с минимальной локальной плотностью тока и/или на участках поверхности детали с максимальной локальной плотностью тока покрытие будет отсутствовать или оно будет ненадлежащего качества. Таким образом, кроющая способность электролита должна характеризоваться величиной рабочего диапазона плотностей тока.

Рассмотрим три примера.

Пример первый – два электролита, у которых в процессе электроосаждения металла практически отсутствуют диффузионные ограничения. На рис.1 приведены поляризационные кривые, из которых видно, что процесс осаждения качественного покрытия в области низких плотностей тока имеет ограничение: покрытие в электролите 2 начинает осаждаться при более низкой плотности тока, чем в электролите 1 ($i_{2нач.} < i_{1нач.}$). Если для обоих электролитов не существует верхнего предела (в разумных пределах) получения качественных покрытий, то электролит 2 обладает большей кроющей способностью по сравнению с

электролитом 1, так как могут существовать такие участки поверхности деталей, на которых локальная плотность тока будет ниже $i_{1нач.}$, но выше $i_{2нач.}$; на этих участках из электролита 2 будет осаждаться металл, а из электролита 1 – нет. Чем больше разница в величинах минимальных плотностей тока, при которых начинает осаждаться металл из двух электролитов, тем большая разница в кроющей способности этих электролитов.

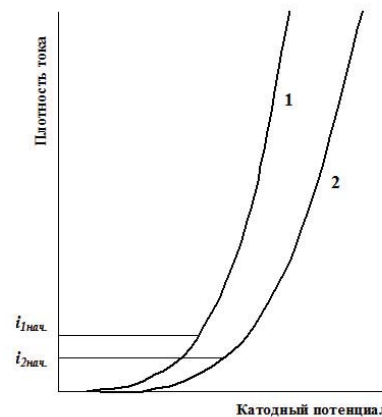


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые двух электролитов по первому примеру: $i_{1нач.}$ и $i_{2нач.}$ – плотность тока начала электроосаждения металла из электролитов 1 и 2 соответственно

Второй пример – два электролита, у которых процесс электроосаждения металла сопровождается явно выраженными диффузионными ограничениями. На рис.2 приведены поляризационные кривые электролитов, в которых процесс осаждения металла начинается в обоих электролитах при одинаковой минимальной плотности тока ($i_{1,2нач.}$). У электролита 1 рабочий диапазон плотностей тока больше чем у электролита 2 ($i_{1кон.} - i_{1,2нач.} > i_{2кон.} - i_{1,2нач.}$).

Рассмотрим нанесение покрытия из этих электролитов на деталь, у которой наименьшая

локальная плотность тока выше плотности тока начала электроосаждения металла из рассматриваемых электролитов ($i_{1,2\text{нач.}}$), а наибольшая локальная плотность тока выше плотности тока окончания электроосаждения качественных покрытий из электролита 2 ($i_{2\text{кон.}}$), но ниже плотности тока окончания электроосаждения качественных покрытий из электролита 1 ($i_{1\text{кон.}}$). В электролите 1 возможно нанесение сплошного качественного покрытия на всей поверхности рассматриваемой детали, а в электролите 2 на выступающих участках такой детали локальная плотность тока может превысить плотность тока окончания электроосаждения качественных покрытий из этого электролита, то есть возможно осаждение некачественного покрытия (образование подгара, формирование губчатого осадка и т.д.). Следовательно, электролит 1 обладает большей кроющей способностью, чем электролит 2.

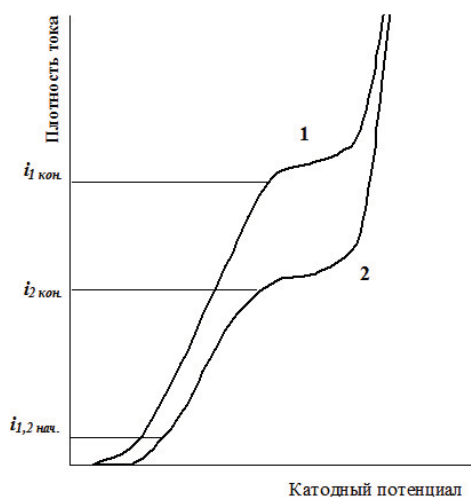


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые двух электролитов по второму примеру: $i_{1,2\text{нач.}}$ — плотность тока начала электроосаждения металла из рассматриваемых электролитов, $i_{1\text{кон.}}$ и $i_{2\text{кон.}}$ — плотность тока окончания электроосаждения качественных покрытий из электролитов 1 и 2 соответственно

Ограничение верхнего предела получения качественных покрытий может и не иметь диффузионный характер. Например, верхний предел получения блестящих хромовых покрытий при температуре 50 °С из стандартного электролита составляет 60–70 А/дм², а из саморегулирующегося электролита — около 50 А/дм².

Третий пример — у двух электролитов одинаковы как минимальная плотность тока начала электроосаждения покрытия, так и максимальная плотность тока осаждения качественных пок-

рытий, то есть у обоих электролитов одинаковый диапазон рабочих плотностей тока. Но при этом вследствие большей катодной поляризуемости электролит 1 по сравнению с электролитом 2 обладает большей рассеивающей способностью по току, что при прочих равных условиях соответствует большей рассеивающей способности по металлу. В этом случае на поверхности одной и той же детали в электролите 1 разброс локальных плотностей тока (соотношение максимальной локальной плотности тока к минимальной) будет меньшим, чем в электролите 2.

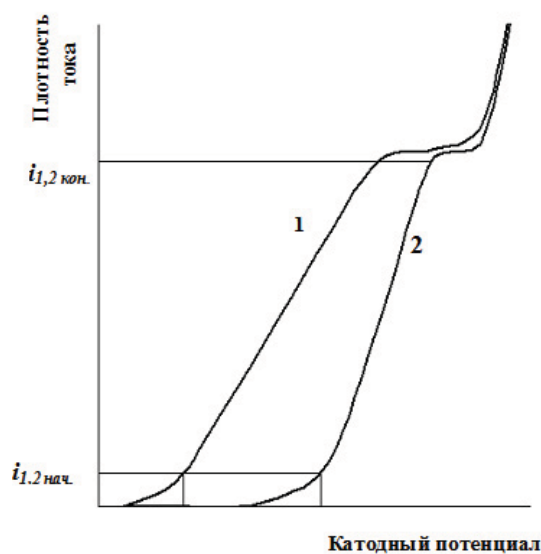


Рис. 3. Катодные поляризационные кривые двух электролитов по третьему примеру: $i_{1,2\text{нач.}}$ — плотность тока начала электроосаждения металла из рассматриваемых электролитов, $i_{1,2\text{кон.}}$ — плотность тока окончания электроосаждения качественных покрытий из рассматриваемых электролитов

Рассмотрим нанесение покрытия из этих электролитов на деталь, у которой в электролите 1 максимальная локальная плотность тока будет соответствовать максимальной рабочей плотности тока, а минимальная локальная плотность тока будет соответствовать минимальной рабочей плотности тока. Вследствие меньшей рассеивающей способности электролита 2 в нём на рассматриваемой детали разброс локальных плотностей тока будет больше, чем в электролите 1, и, следовательно, больше, чем диапазон рабочих плотностей тока. Таким образом в электролите 2 минимальная рабочая плотность тока будет больше минимальной локальной плотности тока на поверхности рассматриваемой детали и покрытие на

участках детали с минимальной локальной плотностью тока будет отсутствовать, а максимальная рабочая плотность тока будет меньше максимальной локальной плотности тока на поверхности рассматриваемой детали и покрытие на участках детали с максимальной локальной плотностью тока будет некачественным, то есть рассматриваемая деталь в электролите 2 полностью качественным покрытием не покроется. Поэтому электролит 2 будет обладать меньшей кроющей способностью, чем электролит 1.

Третий пример показывает прямую зависимость кроющей способности электролита от его рассеивающей способности: чем больше рассеивающая способность электролита, тем больше его кроющая способность. Одновременно можно отметить следующее: для электролитов рассматривают рассеивающую способность по току, по металлу (по толщине покрытия), по составу сплава и т.п.; аналогично можно рассматривать кроющую способность по матовым и блестящим покрытиям и т.п.

Виноградов С.С.

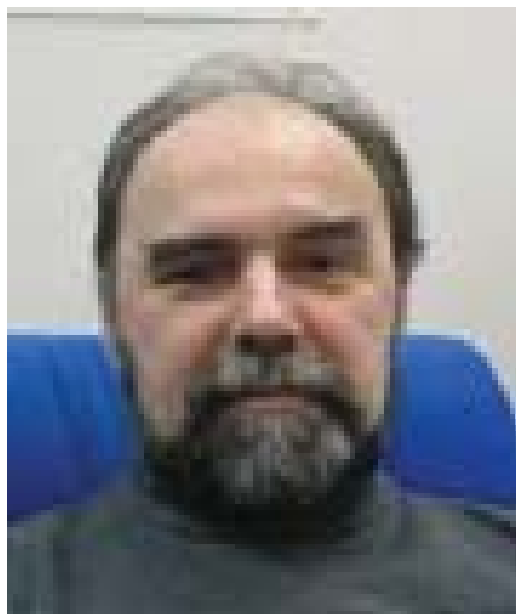
Комментарий профессора Кругликова С.С.

В связи с теми разъяснениями своей позиции, которые представлены в приводимом выше письме профессора Виноградова С.С., считаю, необходимым констатировать, что его понимание термина «Кроющая способность» существенно отличается от общепринятого.

Традиционно считалось, что «кроющая способность» была связана исключительно с явлением несплошности покрытия, т.е. его полного отсутствия на тех участках поверхности, где начальная плотность тока то ли в силу низкой РС электролита, то ли из-за особенностей геометрических параметров оказалась существенно ниже ее средней величины. Качество покрытия при этом не принято учитывать, равно как и ограничения по максимальной допустимой плотности тока.

То понятие, которое вкладывает в термин «кроющая способность» С.С.Виноградов правильнее обозначать термином «ширина диапазона рабочей плотности тока».

ПАМЯТИ Николая Александровича ОВЕЧКО



20 августа 2008 г. от острой сердечной недостаточности скоропостижно скончался Николай Александрович Овечко, генеральный директор НТК «ПРОЦЕСС».

Н.А. Овечко родился 23 ноября 1959 г. в Германии. В 1981 году окончил Технологический институт им. Ленсовета по специальности «Машины и аппараты химических производств». Прошел путь от инженера до главного механика ВНИИАШ, много работал над развитием технологии синтеза СТМ на Абразивном заводе «Ильич».

С 2001 г. - Генеральный директор НТК «Процесс».

Ушел из жизни один из самых требовательных к себе, высококвалифицированных и ответственных специалистов. Он был Инженером с большой буквы, честно и очень много работающим для возрождения Российского производства.

Мы потеряли незаурядного, очень яркого и творческого человека. В памяти родных, друзей, учеников и коллег - всех, кто его знал, он останется сильным и гордым человеком, добрым и отзывчивым другом, любимым учителем. Нам осталась только светлая и долгая память о нём.

Мы скорбим о безвременной кончине нашего коллеги, яркого лидера, замечательного Инженера и Человека.

Коллеги Н.А.Овечко

To the memory of Ovechko N.A.

Nikolai A.Ovechko , Director general of "NTK Process Co." passed away on heart attack.

He was born in Germany 23.11.1959, in 1981 graduated from the Leningrad Institute of Technology and after 20 years of work in industry got a leading position in "NTK Process". His friends and colleagues will remember him as a kind and talented personality.

Colleagues



Первая региональная
Научно-практическая конференция
ИННОВАЦИИ В ГАЛЬВАНОТЕХНИКЕ.
ПРОМЫШЛЕННАЯ ЭКОЛОГИЯ
1-2 июля 2008 г.
г. Калуга, Ул. Грабцевское шоссе, 174,
ОАО «Тайфун»

1-2 июля 2008 на базе ОАО «Тайфун» в ц/д «Атлантида» прошла 1-я Региональная Научно-практическая конференция «Инновации в гальванотехнике. Промышленная экология».

Организаторы конференции – ОАО «Научно-производственное предприятие «Калужский приборостроительный завод «ТАЙФУН» и Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева.

Официальную поддержку мероприятию оказали Российское общество гальванотехники и обработки поверхности, Министерство экономического развития Калужской области, Министерство природных ресурсов Калужской области, Научно-производственное предприятие «СЭМ.М».

Открывая конференцию, генеральный директор ОАО «Тайфун» Немыченков В.С. особо отметил, что уже давно назрела необходимость законодательной инициативы, которая бы детально упорядочила взаимодействие всех нас, природопользователей и природоохранительных органов.

Заместитель министра экономического развития Калужской области Илюхин А.М. в приветствии к участникам конференции сказал: «Повышение качества и конкурентоспособности промышленной продукции нельзя представить без внедрения инновационных технологий в производство. Решающее значение в этом процессе имеет профессиональная подготовка специалистов. Научно-практическая конференция «Инновации в гальванотехнике. Промышленная экология» призвана дать новые знания о самых передовых технологиях и достижениях в этих сферах, что, безусловно, будет способствовать повышению эффективности и экологической безопасности производства».

Представитель ФГУП «РОСОБОРОНЭКСПОРТ» Богатырев Д.А. в частности подчеркнул «... хотелось бы выразить уверенность в том, что проводимая конференция будет существенным вкладом в деле технического перевооружения оборонных и просто промышленных предприятий и экологической безопасности современных гальванических производств...».

На конференции с докладами выступили ведущие российские специалисты в области разработки и внедрения новых технологий гальванических производств, изготовления и проектирования специального оборудования, обеспечения экологической безопасности (очистки сточных вод, воздуха).

С современным состоянием гальванического производства в России и за рубежом и с аспектами инновационной политики в сфере экологии гальванохимических производств собравшихся познакомил профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой ТЭП РХТУ В.Н. Кудрявцев (г. Москва). Современному оборудованию в этой отрасли, в частности, гальваническим линиям и системам очистки воздуха посвятили свои выступления профессор, доктор химических наук В.И. Харламов, генеральный директор научно-производственного предприятия «СЭМ.М» (Москва), Пальцев В.А. Директор ООО «РАДАН» (Санкт-Петербург), С.А. Фролов, коммерческий директор ООО «Гранит-М» (Уварово), Е.А. Крылов, начальник отдела РТС-инжиниринг (представительство фирмы «Манц» в России, Германия), Овечко Н.А. Генеральный директор НПК «Процесс» (Санкт-Петербург), Непочатов А.В. Главный конструктор Технопарка РХТУ (Москва), Шахматова А. Ю. Руководитель представительства фирмы Вепелиус Хеми (Германия) в России, Милованов И.В. Директор ЗАО «МИКО» (Тамбов).

Кандидат технических наук П.Н. Кисиленко, ведущий специалист Технопарка РХТУ (г. Москва), поделился опытом грамотного использования современных комплексов очистки вод.





Как сократить водопотребление предприятий? На этот важнейший вопрос постарался ответить автор книг по экологии гальванических производств, профессор, доктор технических наук С.С.Виноградов (г. Москва).

По материалам газеты «Луч», Калуга

В конференции приняло участие 83 человека из 25 предприятий г.Калуги и области. При получении раздаточного материала каждый получил экземпляр анкеты, составленной организаторами. Было возвращено 25 анкет. Более 80% анкетированных отметили, что конференция не только оправдала, но и превзошла их ожидания.

Все участники отметили большую ценность полученной информации, особенно ее практическую направленность. Также отмечена важность профессионального общения, установления новых контактов. Участников интересовал весь спектр затронутых вопросов, особо отмечены темы, рассмотренные во второй день конференции. Высокую оценку получили доклады заместителя заведующего кафедрой ТЭП РХТУ В.И.Харламова.

88% опрошенных считают, что стоит ввести в практику ежегодное проведение подобных конференций. Более того, 76% участников планируют принимать участие и при условии, если конференция будет платной.

Все опрошенные отметили высокий уровень организации конференции, выразили благодарность администрации предприятия, а также внесли ряд предложений, которые будут полезны в случае, если проведение подобных конференций станет традицией.

Организаторы наградили предприятия-участники памятным дипломами.

Оргкомитет конференции