

ГАЛЬВАНОТЕХНИКА И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

Содержание №2 за 2010 год

Осаждение металлов и сплавов	<p>Разработка химико-гальванических процессов для литографического производства трёхмерных микроструктур. <i>Абрамский А.Ю., Гольденберг Б.Г., Зелинский А.Г., Кондратьев В.И., Корольков В.П., Коронкевич В.П., Маслий А.И., Медведев А.Ж.</i></p> <p>Электроосаждение покрытий никель-бор из электролитов никелирования с добавкой додека-клозо-додекабората калия. <i>Рогожин В.В., Братцев В.А., Исаев В.В., Наумов В.И.</i></p> <p>Электроосаждение меди из отработанных щелочных растворов химической металлизации. <i>Плохов С.В., Велиева Ю.В., Корнев Р.А.</i></p>
Расплавы	<p>Получение диффузионных покрытий никель-самарий методом бестокового переноса в расплаве Li-KCl-SmCl₃. <i>Елькин О.В., Ковалевский А.В., Чебыкин В.В.</i></p>
Методы исследования	<p>Влияние наводороживания на пластичность поверхностного слоя гальванического цинкового покрытия на стали 70. <i>Криштал М.М., Еремичев А.А., Караванова А.А., Ибатуллин И.Д.</i></p>
Экология	<p>Регенерация меди из ванны улавливания после меднения из сернокислого электролита. <i>Виноградова А.В., Кладити С.Ю., Кудрявцев В.Н., Виноградов С.С.</i></p>
Ответы на вопросы читателей	<p>О «новом» классе покрытий</p> <p>Проблемы при оловянировании</p> <p>О холодном фосфатировании</p>
Хроника	<p>Отчёт о 7-й международной выставке и конференции «Покрытия и обработка поверхности»</p>

УДК 621.357.6; 539.1044

Разработка химико-гальванических процессов для литографического производства трёхмерных микроструктур

Абрамский А.Ю.², Гольденберг Б.Г.², Зелинский А.Г.¹,
Кондратьев В.И.², Корольков В.П.³, Коронкевич В.П.³,
Маслий А.И.¹, Медведев А.Ж.¹

Ключевые слова: ЛИГА технология; рентгеновские шаблоны; электроосаждение сплава Re-Ni; электроосаждение Au; дифракционные элементы линз; гальваническое копирование

Рассмотрены особенности ЛИГА технологии изготовления трехмерных металлических микроструктур различного назначения в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения. Разработаны процессы электроосаждения сплава рений-никель и золота в качестве поглощающих слоев для рентгеновских шаблонов, а также операции химического серебрения, меднения и никелирования для гальванического копирования дифракционного элемента корригирующей офтальмологической линзы.

Development of Electroless- and Electroplating Processes for Lithographic Production of 3D Microstructures

Abramskii A.Yu.², Goldenberg B.G.², Zelinsky A.G.¹,
Kondratyev V.I.², Korolkov V.P.³, Koronkevich V.P.³,
Masliy A.I.¹, Medvedev A.Zh.¹

Keywords: LIGA process; X-ray masks; Re-Ni alloy electrodeposition; Au plating; diffractive elements of lenses; galvanic replication

The paper discusses lithographic and plating processes, which are the major components of LIGA techniques. Fabrication of X-ray masks (XRM) and copying of diffractive optical lens are used as examples.

The fabrication of XRM is an essential initial stage of LIGA-technology for production of any microstructure with deep channels (up to 200 μm) and a high aspect ratio (up to 100:1). An XRM is an X-ray opaque pattern of the future microstructure supported by an X-ray transparent wafer, for example, a glassy carbon one (Fig. 1). Contrast ratios of the XRM to different absorbents were calculated for the radiation source (X-ray synchrotron radiation, a VEPP-3 accelerator, Budker Institute of Nuclear Physics SB RAS, Novosibirsk), and Re and Au were demonstrated to be the best absorbents (Fig. 2).

The paper reports the results of the electrodeposition of a Re-Ni alloy (90–95 wt % Re) from sulfite and acetate electrolytes onto XRM blanks. In the first case, if current density is 5–10 A/dm², the

average deposition rate is about 8 $\mu\text{m}/\text{h}$, current efficiency 20–30%, and the final coating thickness 20 μm , the coatings are gray, undulating, very high-stressed, and with a continuous network of large microcracks (Fig. 3a). Using an acetate electrolyte allowed to stabilize solution pH during the electrodeposition and to obtain light gray, lower stressed Re-Ni alloy coatings. Nevertheless, microcracks cannot be completely eliminated from a 20- μm -thick cathode deposit even in this case (Fig. 3b).

Gold is a more promising absorbent for XRM. It was deposited onto XRM blanks from sulfite-thio-sulfate and citrate-cyanide electrolytes. As is not the case with Re, both electrolytes yield continuous and dense Au deposits, which ensure the required high contrast (100–150) if they are 20–30 μm thick. A citrate electrolyte produces higher quality and more fine-crystalline Au coatings (Fig. 4).

The central problem in copying the flat diffractive element of an optical lens (Fig. 5) was high

internal stress inside the electrodeposits (especially Ni ones). It results in local separation of the conducting strike layer (chemical silvering) and distortion of the copy microtopography. A flat copy can be obtained with the required accuracy (Fig. 6) in the following way. First, a thick (40–50 μm), low-stressed copper layer is deposited onto a silver under layer.

1. Введение

Одним из актуальных и интенсивно развивающихся направлений современной гальванотехники является использование процесса электроосаждения металлов при производстве широкого круга трехмерных металлических структур. Примерами таких структур являются микро- и наноэлектромеханические устройства [1], большие интегральные схемы и многослойные печатные платы [2], фильтры и управляющие элементы для лазерной техники [3], микрофлюидные тест-системы для медицины [4] и др. Как правило, подобные микроstructures создаются с помощью так называемой ЛИГА технологии [5], являющейся совокупностью литографических и гальванических операций. С помощью литографии в фоторезисте формируется трехмерная заготовка будущей микроstructures, а с помощью гальванотехники в определенные ее места локально осаждается требуемое функциональное покрытие. В зависимости от конкретной задачи (глубины и аспектного отношения заполняемых покрытием каналов, их минимальных размеров, заданной точности изготовления и т.д.) используются различные виды литографии с применением излучения в широком спектральном диапазоне. В частности, для создания микроstructures с высоким аспектным отношением и высоким разрешением необходима рентгеновская литография. Дополнительные преимущества (высокую интенсивность и малую расходимость пучка) можно получить при использовании для литографии рентгеновского диапазона синхротронного излучения (СИ) ускорителей. Именно поэтому исследования по разработке ЛИГА процессов и производству 3D-микроstructures различного назначения ведутся в созданном на базе ИЯФ СО РАН Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения (СЦСТИ) [6]. Информация о результатах работ в этом направлении и примерах решения некоторых задач является целью данной статьи.

2. Изготовление рентгеновских шаблонов

Получение рентгеновских шаблонов (РШ) является обязательной стадией изготовления лю-

After that, the flat copper copy is separated from the original (together with the under layer), and a thin (1–2 μm) functional Ni layer is deposited onto its face from a sulfamate electrolyte.

The study was conducted under integration project No. 55 of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences “X-ray LIGA Techniques for Synthesis of 3D Diffraction Structures.”

бой достаточно толстой и высоко аспектной микроstructures. РШ представляет собой непрозрачный рисунок из поглощающего рентгеновское излучение материала на прозрачной для используемого излучения подложке [7]. Как правило, для создания РШ высокого разрешения и изготовления микроstructures с большим аспектным отношением используется сложная многостадийная технология с получением промежуточного шаблона методами ультрафиолетовой или лазерной литографии. В последующем с использованием промежуточного шаблона и рентгеновской литографии в «мягком» спектре СИ ($\lambda \sim 12 \text{ \AA}$) получают рабочий РШ.

При изготовлении многих практически важных микроstructures (фильтров для терагерцового излучения, микрофлюидных систем, микроstructuresтурированных оптических элементов и т.д.) характерны критические размеры более 10 мкм. В этом случае РШ высокого разрешения не требуются. Поэтому для изготовления подобных микроstructures в СЦСТИ разработан более простой одностадийный процесс изготовления РШ с использованием глубокой рентгеновской литографии и высокочувствительного фоторезиста SU-8 [8].

2.1. Формирование 3D-микроstructures в фоторезисте

В качестве основного материала подложек при изготовлении РШ в СЦСТИ используется стеклоуглерод. Он практически прозрачен для применяемого диапазона излучения ($\lambda = 0,3\text{--}3 \text{ \AA}$), имеет хорошую электропроводность и высокие физико-механические характеристики, стоек к термическим, радиационным и химическим воздействиям. Для улучшения сцепления стеклоуглерода с резистом, а впоследствии и с осаждаемым в вытравленные каналы поглощающим слоем металла, поверхность углеродных пластин предварительно механически шлифовали и с целью последующего формирования резистивных структур на нее методом центрифугирования наносили равномерный слой негативного фоторезиста SU-8 заданной толщины (30–100 мкм) с последующим его отжигом.

Экспонирование фоторезиста проводилось фотолитографическим способом, а также с

использованием проекционной или динамической рентгеновской литографии на пучке СИ. В проекционной рентгенолитографии для экспонирования использовались шаблоны, полученные фотолитографическим способом. При динамическом экспонировании для формирования рисунка заданной микроструктуры подложка с резистом прецизионно перемещалась поперек пучка СИ. После экспонирования облученные участки негативного фоторезиста SU-8 полимеризуются и становятся практически нерастворимыми. Необлученные участки резиста удалялись, а на освободившиеся участки поверхности в последующем электрохимически осаждался слой поглощающего рентгеновское излучение материала. Внешний вид одной из таких микроструктур перед операцией электроосаждения показан на рис. 1.

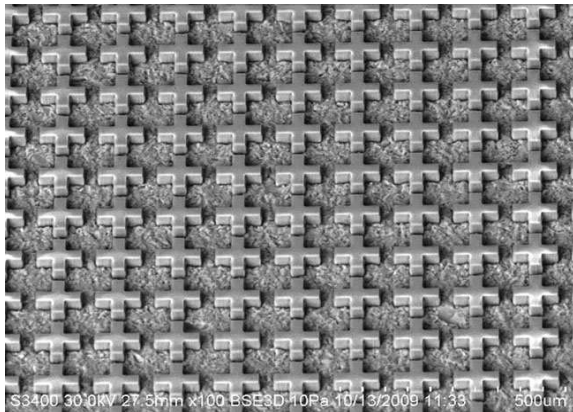


Рис. 1. Заготовка РШ для сетчатого фильтра терагерцового излучения из фоторезиста SU-8 на стеклоуглероде перед гальванической обработкой (длина сторон крестообразных элементов – около 100 мкм).
Fig. 1. XRM blank for a mesh filter of terahertz radiation from a SU-8 photoresist on glassy carbon before galvanic treatment (X-shaped elements have a side length of about 100 μm)

2.2. Выбор поглощающего покрытия

Наиболее важной функциональной характеристикой РШ является степень контраста – отношение мощности излучения, поглощенной рентгенопрозрачными (фоторезист + стеклоуглерод) и покрытыми поглощающим слоем (металл + стеклоуглерод) участками РШ. Экранирующий эффект поглотителя зависит от спектрального диапазона излучения и природы материала покрытия: его коэффициента поглощения, плотности и толщины слоя. Для сравнения различных покрытий и выбора наиболее эффективного поглотителя на рис. 2 представлены расчетные зависимости степени контраста РШ от толщины покрытия

для ряда металлов и сплавов при использовании СИ накопителя ВЭПП-3 ($E = 2$ ГэВ; $\lambda = 0,3-3$ Å) и углеродной подложки толщиной 500 мкм.

Из данных расчета следует, что наибольшую степень контраста обеспечивают Re, Au и W и для достижения достаточно высокой степени контраста (100-150) необходимая толщина слоя составляет примерно 17-22 мкм. Покрытия из Pb, Pd и Ag обладают существенно меньшим контрастом и поэтому не могут быть использованы в качестве поглощающего слоя.

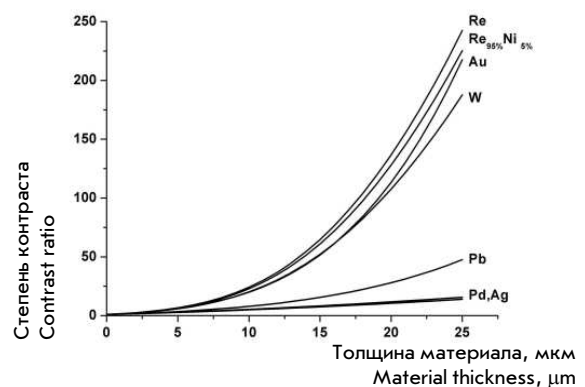
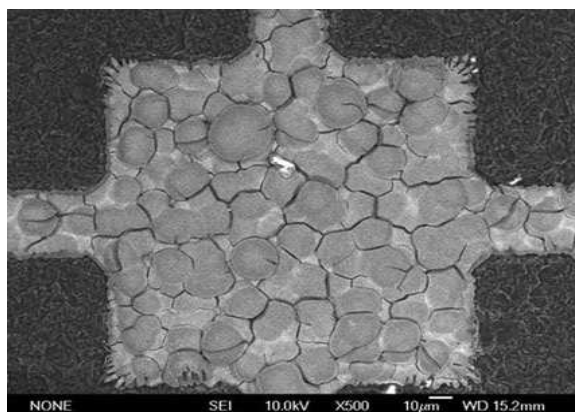


Рис. 2. Расчетная зависимость степени контраста РШ от толщины поглощающего слоя для различных металлов на подложке из стеклоуглерода толщиной 500 мкм.
Fig. 2. Calculated dependence of the XRM contrast ratio on the absorbing layer thickness for various metals on a 500 μm thick glassy carbon wafer

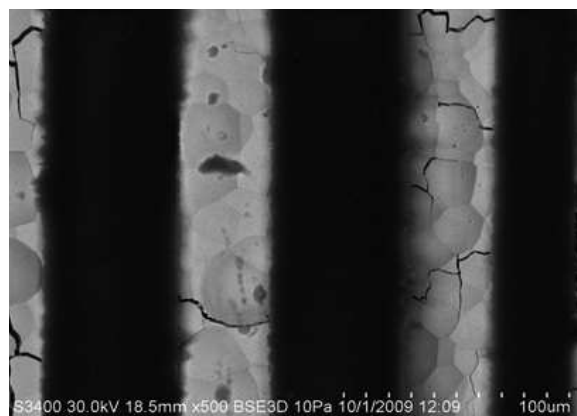
2.3. Электроосаждение сплава Re-Ni

Известно, что гальваническое осаждение чистого рения из водных растворов сильно затруднено: без промежуточной термообработки получить осадки толще 1-2 мкм не удастся [9]. Поэтому, как правило, рений осаждают в виде сплавов с никелем или железом, причем содержание рения в них достигает 90-95% вес. Как видно из данных рис. 2, такие сплавы также обеспечивают высокую степень рентгеновского контраста. Для осаждения сплава Re-Ni на заготовки РШ вначале использовался сульфатный электролит следующего состава (г/л): KReO_4 15; $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 2,5; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 200; pH 3. При комнатной температуре и плотности тока 5-10 А/дм² из этого электролита осаждались покрытия с содержанием рения 92-98% со скоростью до 8 мкм/час и средним выходом по току 20-30%. Микроструктуру поверхности катодного осадка исследовали с применением сканирующего электронного микроскопа JEOL

JSM-6700F (Япония), а элементный состав осадка определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием РФА-приставки к микроскопу¹. На рис. 3а показана микрофотография фрагмента РШ с рений-никелевым покрытием из сульфатного электролита. Видно, что при необходимой толщине 20 мкм получается покрытие серого цвета с очень шероховатой поверхностью и сеткой глубоких микротрещин.



а)



б)

Рис. 3. Внешний вид фрагмента РШ с Re-Ni-покрытием, осажденным из сульфатного (а) и ацетатного (б) электролитов. Толщина осадка 20 мкм.

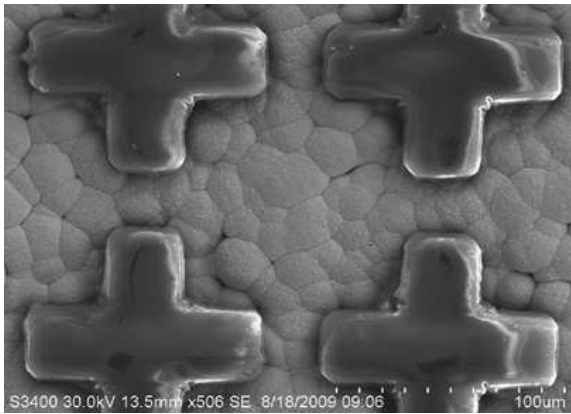
Fig. 3. Part of an XRM with a Re-Ni coating deposited from sulfate (a) and acetate (b) electrolytes. Deposit thickness, 20 µm

¹ Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику ИХ СО РАН к.х.н. Максимовскому Е.А. за исследование микроструктуры и состава катодных осадков.

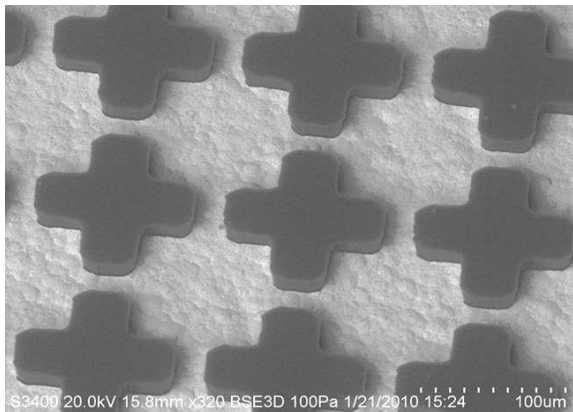
В ходе эксплуатации сульфатного электролита для осаждения сплава Re-Ni были выявлены и другие его недостатки, связанные с ухудшением растворимости $KReO_4$ в присутствии большого количества $(NH_4)_2SO_4$ и «выползанием» кристаллов солей по стенкам ячейки, а также с нестабильностью pH раствора. Поэтому в дальнейшем состав электролита для осаждения сплава Re-Ni был оптимизирован за счет замены сульфатов никеля и аммония на ацетаты (соответственно, 5 и 40 г/л) и дополнительного введения уксусной кислоты (30 мл/л). Это позволило стабилизировать кислотность электролита (pH 4,7-5,0), улучшить растворимость компонентов и осаждать при i_k 5 А/дм² и температуре 75°C светло-серые осадки сплава Re-Ni со скоростью около 10 мкм/час и содержанием рения в покрытии около 90% (по данным РФА). Внешний вид линейчатого РШ с катодным осадком Re-Ni толщиной около 20 мкм, полученного из ацетатного электролита, показан на рис. 3б. Из сравнения с рис. 3а видно, что из ацетатного электролита катодные осадки получаются более гладкими и с меньшим числом микротрещин. Однако полностью устранить растрескивание катодного осадка не удастся. Таким образом, хотя по своим экранизирующим свойствам рениевые покрытия должны обеспечивать наибольшую контрастность РШ, практически получить достаточно толстые и сплошные покрытия на основе рения проблематично.

2.4. Электроосаждение золота

Другим наиболее подходящим функциональным покрытием для поглощающего слоя РШ является золото. Для его осаждения на свободные от фоторезиста участки стеклоуглеродной подложки были испытаны два электролита: сульфитно-тиосульфатный [10] и цитратный цианидный [11]. Для приготовления первого электролита (Au 0.01 М; Na_2SO_3 0.4 М; $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 0.4 М) сульфитный комплекс золота получали из $HAuCl_4$ путем перевода в гомогенное золото раствором аммиака с последующим растворением его в сульфите натрия. Перед нанесением золота на заготовку РШ свободная поверхность стеклоуглеродных участков подвергалась катодно-анодной обработке в растворе серной кислоты, что обеспечивало хорошее смачивание поверхности электролитом и удовлетворительную адгезию осаждаемого металла. Осаждение золота проводилось в потенциостатическом режиме при потенциале -0,6 В. Микроскопическое изображение фрагмента РШ с золотым покрытием из сульфитного электролита показано на рис. 4а. Видно, что в этих условиях получается сплошной, без трещин, но достаточно шероховатый осадок золота со средним размером зерен порядка 10 мкм при толщине покрытия около 30 мкм.



а)



б)

Рис. 4. Фрагмент ПШ с поглощающим золотым покрытием из сульфитно-тиосульфатного (а) и цитратного цианидного электролита (б). Толщина осадка 30 мкм.

Fig. 4. Part of an XRM with an absorbing Au coating deposited from sulfite–thiosulfate (a) and citrate–cyanide (b) electrolytes. Deposit thickness 30 μm

3. Формирование металлических матриц для репликации полимерных дифракционных оптических элементов

Одним из распространенных дифракционных оптических элементов являются бифокальные дифракционно-рефракционные интраокулярные линзы, предназначенные для коррекции зрения. Для их тиражирования необходимо создать вогнутые (в общем случае неосесимметричные) металлические матрицы с точной копией дифракционного микрорельефа. Такая матрица не может быть изготовлена методом алмазного точения, пригодного только для осесимметричных элементов. Поэтому для изготовления таких матриц нами был

предложен метод, состоящий из этапов формирования оригинала дифракционного микрорельефа на плоской поверхности, снятия с него тонкой плоской гальванически выращенной металлической реплики, а затем придания ей заданной вогнутой формы с помощью пневматического, гидравлического или механического прессования.

Технология формирования плоских оригиналов дифракционных матриц (ДМ) на поверхности фоторезиста или плавленого кварца была разработана ранее [12,13]. На рис. 5 показан расчетный профиль такой ДМ. Видно, что она представляет собой достаточно сложную микроструктуру и состоит из 24 расположенных на определенных расстояниях друг от друга концентрических дифракционных зон приблизительно треугольной формы. Глубина микрорельефа ДМ составляет около 1.6 микрона, а ее внешний диаметр – около 6 мм. Для электроосаждения функционального никелевого покрытия необходимо предварительно нанести на поверхность непроводящего оригинала ДМ тонкий электропроводный слой, например, из серебра. Были испытаны различные способы серебрения ДМ. Оказалось, что лучшее сцепление с поверхностью подложки и более высокую равномерность покрытия обеспечивает химическое серебрение (восстановление серебра из аммиачных комплексов глюкозой).

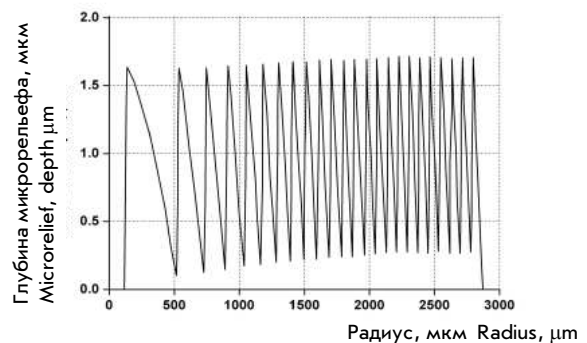


Рис. 5. Расчетный профиль дифракционной матрицы для изготовления бифокальной интраокулярной линзы.

Fig. 5. Design profile of a diffraction matrix for producing a bifocal intraocular lens

Для получения плоских металлических реплик ДМ первоначально на проводящий подслой Ag наносили электролитический никель. Однако, из-за больших внутренних напряжений в осадках никеля (даже из наиболее «мягкого» сульфатного электролита [14]) уже при толщине слоя Ni 3–5 мкм на лицевой поверхности реплики наблюдались локальные участки отслоения осадка, ко-

торые не удалось убрать даже при снижении толщины никелевого покрытия до 1 мкм. Поэтому был разработан обратный способ изготовления плоской копии. Вначале матрица с тонким слоем химически осажденного серебра покрывалась слоем меди толщиной 40–50 мкм с низкими внутренними напряжениями из бинарного сульфатного электролита (250 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, pH 1,5) с добавкой SPS (сульфопропилдисульфида натрия). Затем плоская медная реплика отделялась от оригинала ДМ (вместе с Ag-подслоем) и на ее лицевую часть осаждался функциональный слой никеля толщиной 1–2 мкм. Это предотвращало отслаивание, а также достаточную жесткость и плоскостность реплики.

Сравнение (рис. 6) профилограмм одного из сегментов ДМ оригинала и реплики показывает, что химическое серебрение и последующее осаждение слоя никеля ведет к небольшому изменению формы рельефа на границах дифракционных зон. Так, например, ширина обратного склона рельефа для копии увеличилась с 3 до 5 мкм. Однако для данной конкретной задачи такое сглаживание обратных склонов дифракционного микрорельефа при химическом серебрении и электроосаждении никеля играет даже положительную роль, так как обеспечивает в дальнейшем более высокое оптическое качество поверхности оптического элемента, а также препятствует накоплению биологических отложений при многолетнем нахождении линзы в глазу пациента.

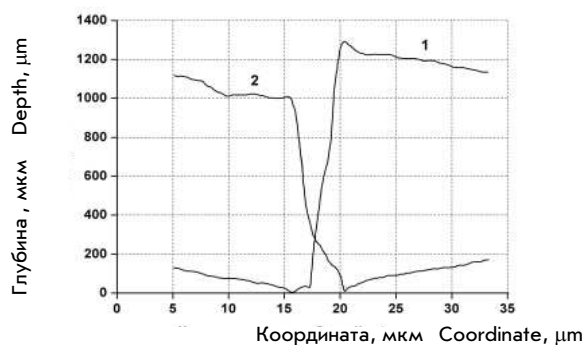


Рис. 6. Сравнение микрорельефа одного из характерных концентрических уступов кварцевого оригинала (1) и гальванической копии (2).

Fig. 6. Microrelief of one of the typical concentric steps of the quartz original (1) and its galvanic replica (2)

Видимую на графике деформацию рельефа копии в самой глубокой части рельефа оригинала

можно объяснить накоплением загрязнений в углублениях вблизи границ дифракционных зон при многочисленных копированиях. Загрязнения оригинала могут приводить к локальному отслоению проводящего серебряного покрытия. Этот дефект можно попытаться устранить в дальнейшем путем использования ультразвуковой или ионно-плазменной очистки оригинала перед металлизацией. Другим отличием копии является небольшое увеличение шероховатости микрорельефа. Параметр Ra (среднее арифметическое отклонение высоты профиля) для оригинала (без учета границ дифракционных зон) лежал в пределах 3–3,5 нм, а металлических реплик в диапазоне 8–9 нм.

Следует также отметить, что при любом способе формирования металлической реплики важен выбор условий электролиза (плотность тока, использование органических добавок), обеспечивающих получение осадков меди и никеля с низкими внутренними напряжениями. Несоблюдение этих условий приводит либо к деформациям комбинированного медно-никелевого гальванопокрытия и невозможности получения плоской реплики, либо к локальному отслоению гальванопокрытия и искажению рельефа. Были найдены оптимальные концентрации снижающих внутренние напряжения выравнивающих и блескообразующих добавок и выбран режим электролиза. Это дало возможность воспроизводимо получать плоские реплики ДМ, обеспечивающие нужную точность копирования заданного микрорельефа.

Выводы:

1. Рассмотрены особенности ЛИГА технологии изготовления трехмерных металлических микроструктур различного назначения в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения.

2. Разработаны процессы электроосаждения сплава рений-никель и золота в качестве поглощающих слоев при изготовлении рентгеновских шаблонов. Испытаны разные типы электролитов и найдены условия осаждения, обеспечивающие получение заданной высокой степени рентгеновского контраста.

3. Разработан процесс гальванического копирования плоской матрицы дифракционного элемента корригирующей офтальмологической линзы. Он включает стадии химического серебрения матрицы, катодного осаждения толстого слоя меди с низкими внутренними напряжениями, отделения гальванопокрытия и нанесения на лицевую сторону копии тонкого слоя никеля с низкими внутренними напряжениями. Показано, что этот процесс, в основном, обеспечивает необходимую степень копирования матрицы.

Литература

1. Loechel B. Galvanoplated 3D Structures of Micro Systems // Micro-electronic Engineering. -1994. -V.23. - P.455-459.
2. Krongelb S., Romankiw L.T., Tornello J.A. Electrochemical Processes for Advanced Package Fabrication // IBM Journal of Research and Development. -1998. -V.42, N5. - P.575-586.
3. Разработка селективных элементов терагерцовой квазиоптики методами ЛИГА технологии /С.А. Кузнецов [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. -2009. - №9. - С. 38-49.
4. Investigation of the LIGA Process to Fabricate Microchannel Plates / R.H. Liu [et al.] // Proceedings of the International Conference on Solid-State Sensors and Actuators. -1997. -V.1. - P.645-648.
5. Becker E.W., Ehrfeld W., Munchmeyer D. / Production of Separation-Nozzle Systems for Uranium Enrichment by a Combination of X-Ray Lithography and Galvanoplastics // Naturwissenschaften. -1982. -V.69. - P.520-523.
6. Сибирский Центр Синхротронного Излучения: сайт. -URL: <http://ssrc.inp.nsk.su/win1251/load.pl?right=general.html> (дата обращения 5.04.2010).
7. Spiller E., Feder R. X-ray Lithography // Topics in Applied Physic. -1977. -V. 22. - P. 35-92.
8. Особенности изготовления шаблонов для глубокой рентгеновской технологии в СЦС-ТИ / Б.Г. Гольденберг [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. -2010 (принята к печати).
9. Гальванотехника. Справочник [под ред. А.М. Гинберга и др.]. М.: Металлургия, 1987. -С. 304 и 200.
10. Electrodeposition of soft Gold from a Thiosulfate-Sulfite Bath for Electronics Applications / T. Osaka [et al.] // J. Electrochem. Soc. -1997. -V.144. - N10. - P.3462-3469.
11. Мелашенко Н.Ф. Гальванические покрытия благородными металлами. Справочник, М.: Машиностроение. -1993. - С.128.
12. Phototechnologies for Fabrication of Bifocal Intraocular Lenses / V.P. Koronkevich [et al.] // SPIE 2007. Proc. SPIE. - 2007. -V.6734. - P. 67340Z-2.
13. Ленкова Г.А., Коронкевич В.П., Корольков В.П., Искаков И.А. Мультифокальная

интраокулярная линза и способ её изготовления // Патент России №2303961 (приоритет от 31.10.2005, регистрация 10.08.2007).

14. Modern Electroplating. Fourth Edition [ed. by M. Schlesinger and M. Paunovic]. N-Y.: J. Wiley and Sons. -2000. - P. 147.

Сведения об авторах

Абрамский Александр Юльевич, вед. инженер, Институт ядерной физики им. Будкера СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, проспект академика Лаврентьева, 11, abramsky@inp.nsk.su

Abramskii Alexander Yulievich, engineer, Budker Institute of Nuclear Physics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090, Russia, Novosibirsk, Academician Lavrentiev Avenue, 11, abramsky@inp.nsk.su

Гольденберг Борис Григорьевич, научный сотрудник, ИЯФ СО РАН, goldenberginp.nsk.su

Goldenberg Boris Grigorievich, scientist, goldenberginp.nsk.su

Кондратьев Владимир Иванович, научный сотрудник ИЯФ СО РАН, Kondratyev@inp.nsk.su

Kondratyev Vladimir Ivanovich, scientist Kondratyev@inp.nsk.su

Корольков Виктор Павлович, с.н.с., Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, 630090, Россия, Новосибирск, проспект академика Коптюга 1, vkorolkov@yandex.ru

Korolkov Viktor Pavlovich, Institute of Automation and Electrometry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090, Russia, Novosibirsk, Academician Koptuyug Avenue, 1, vkorolkov@yandex.ru

Коронкевич Вольдемар Петрович, зав. лаб. ИАиЭ СО РАН

Koronkevich Voldemar Petrovich, Head of laboratory.

Зелинский Александр Георгиевич, к.х.н., с.н.с. Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, Россия, Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, р.т. (383) 2170402; AZelinsky@solid.nsc.ru

Zelinsky Alexander Georgievich, PhD, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630128, Russia, Novosibirsk, ; ul. Kutateladze, 18, AZelinsky@solid.nsc.ru

Маслий Александр Иванович, д.х.н., зав. лаб.ИХТТМ СО РАН, 630091, Россия, Новосибирск, ул. Мичурина, 15, р.т. (383) 2170893, E-mail: masliy@solid.nsc.ru
Masliy Alexander Ivanovich, Head of laboratory; masliy@solid.nsc.ru

Работа выполнена в рамках программы междисциплинарного интеграционного сотрудничества институтов СО РАН (проект № 55 «Рентгеновские ЛИГА технологии синтеза 3D дифракционных структур»)

Медведев Александр Жанович, к.х.н., с.н.с. ИХТТМ СО РАН р.т.(383) 2170148, Amedvedev@ngs.ru
Medvedev Alexander Zhanovich, Amedvedev@ngs.ru



НПК «Регенератор»



предлагает бессточную систему малоотходной технологии (МОТ) с замкнутым циклом использования промывных вод процессов покрытий на установке регенерации промывных вод (УРПВ) с уникальным минерально-углеродного сорбента (МУС)

МУС – это сферические гранулы чёрного цвета, приготовленные по определённой технологии, не токсичен, имеется токсикологический паспорт и сертификат, регенерируется легко со 100 %-м восстановлением первоначальных свойств. Сорбирует: хром, медь, кадмий, олово, свинец, висмут, серебро, золото, никель, цинк, ртуть. Разлагает циан в доли секунды с образованием газов азота и окиси (двуокиси) углерода при комнатной температуре.

Для процессов с использованием шестивалентного хрома – МУС работает без появления хрома в стоках не менее 1 года, а затем необходимо провести регенерацию в течение 16 часов (аналогично регенерации ионообменных смол). После регенерации МУС вновь работает не менее года и так далее: регенерация – работа – регенерация свыше 100 лет со 100 %-й активностью (данные ускоренного метода, практические данные – 24 года), до полного физического износа (следовательно, нет проблемы утилизации отработанного сорбента).

УРПВ из двух колонок (УРПВ-2) ёмкостью 40 л, высотой до 2 метров, весом около 200 кг, занимает площадь 0,25 м кв., монтируется в непосредственной близости от промывной ванны и используется для рабочей ванны, например, Хромирования, Пассивации, Меднения, Оловянирования, Кадмирования, объёмом 0,8-1,2 м куб. Для ванн 0,4 м куб. – УРПВ-1.

Мы гарантируем проектирование, изготовление, доставку, монтаж и ввод в эксплуатацию в течение 3-х месяцев с даты перечисления денежных средств на Р/сч НПК «Регенератор».

Стоимость УРПВ-2 со склада - 20 тыс. у.е. (по России) и 50 тыс. у.е. (для других стран) с гарантийным авторским надзором в течение года.

Затраты на внедрение УРПВ окупаются за 1-2 года. При этом полностью прекращается сброс стоков не только в городскую канализацию, но и на очистные сооружения завода.

Для внедрения бессточной технологии необходимо иметь трёхступенчатую промывку и работать только на дистиллированной (деминерализованной) воде.

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

Бессточная технология НПК «Регенератор» внедрена на многих предприятиях бывшего СССР и России. В 1990 году выигран международный конкурс с фирмой «Блайсберг».

РАЗРАБОТЧИКИ: к.т.н., с.н.с. Нечаев Б.Н., ИНЖЕНЕР Нечаев И.Б., ИНЖЕНЕР Нечаев А.Б.
Тел. \ факс (495) 305-70-51; 706-44-28; 777-59-92. 111399, г. Москва, МАРТЕНОВСКАЯ 7-51 .

УДК. 541.135.5

Электроосаждение покрытий никель-бор из электролитов никелирования с добавкой додека-клого-додекабората калия ($K_2B_{12}H_{12}$)

Рогожин В.В., Братцев В.А., Исаев В.В., Наумов В.И.

Ключевые слова: Покрытия никель-бор, электроосаждение, полиэдрические бораты

Исследованы условия применения добавки $K_2B_{12}H_{12}$ при электроосаждении покрытий никель-бор. Показано, что включение бора происходит по химико-каталитическому механизму, при этом электроосаждение никеля осложняется диффузионными ограничениями, возможно связанными с формированием борсодержащего комплекса и изменением вида разряжающейся частицы. Несмотря на низкую реакционную способность $K_2B_{12}H_{12}$, состав и структура получаемых покрытий Ni-B аналогичны покрытиям, электроосажденным с другими полиэдрическими бордобавками.

Electrodeposition of Ni-B Coatings from the Nickel Plating baths with DCDK ($K_2B_{12}H_{12}$) as additive

Rogozhin V.V., Bratsev V.A., Isaev V.V., Naumov V.I.

Key words: nickel-boron coating, electrodeposition, polyhedral borates

Electrodeposition of Ni-B coatings was studied from the baths with DCDK ($K_2B_{12}H_{12}$) as an additive. The structure of such borates is shown in Fig.1. A bulk hydrolysis of $K_2B_{12}H_{12}$ in the bath did not exceed 2-6% per 3 months at pH 4-10. No decomposition was observed even during boiling for few hours. Boron content in Ni is increasing at lower c.d. and higher concentration (Fig.2). At higher c.d. the B content decreases. Maximum B content is reached at 3 A/dm² (Fig.3). Lower B codeposition at higher c.d. may be related with additive desorption at more negative potentials. It is confirmed by the absence of additive consumption at potentials beyond -1,0 V (Table 1). Polarization curves (Fig.4) in the operating range demonstrate over the range -0,55 to -0,65 V a slope change which possibly is related with limiting

current. The latter depends strongly on temperature, additive concentration (Fig.5) and potential sweep rate (Fig.6) which indicates to diffusion limitations in nickel ions discharge. These and other data allow to suppose that an addition of $K_2B_{12}H_{12}$ may change the nature of discharging species depending on the surface charge and the zero change potential of Ni electrode. This effect is specific one for the given additive which does not decompose in the bath unlike others, which are reducing agents. The coating contains 0,87% of B and is polycrystalline hard solution of boron in Ni with quite perfect structure. At B content 4.33% sharp diffraction peaks are absent, the line becomes uncertain which indicates to an amorphous structure. Grain size decreases from 25 nm to 3 nm. X-ray pictures are given in Fig.10.

Введение

Данная статья продолжает цикл исследований, посвященных электроосаждению покрытий никель-бор из электролитов с различными борсодержащими добавками. В представленной работе исследовались особенности электроосаждения таких покрытий из сульфатного электролита с добавкой додека-клого-додекабората калия ($K_2B_{12}H_{12}$)

(ПЭБ) [1]. Использование этой добавки в электролитах никелирования с целью электроосаждения покрытий никель-бор практически не изучено.

Методика экспериментов

Электроосаждение покрытий никель - бор с добавкой $K_2B_{12}H_{12}$ проводилось в стандартном сульфатном электролите никелирования при pH

4,0-4,5 и температуре 40-45 °С. Выход по току в условиях эксперимента составлял 92-97%.

В качестве методов исследования были использованы методы хроновольтамперометрии, потенциометрии, кулонометрии, снятия потенциостатических зависимостей, метода твердости по Ребиндеру, вращающегося дискового электрода и импеданса, с использованием потенциостата Р-ХС, импедансметра Z-2000 и модуля ЕМ-04. Программирование режимов и фиксация данных осуществлялись с помощью ЭВМ. Условия осаждения покрытий Ni-B, методики исследований, подготовка подложек и электролитов были такие же, как в [2-4]. Все потенциалы в работе приведены по нормальному водородному электроду сравнения (н.в.э.).

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Полиэдрический борат $K_2B_{12}H_{12}$ является аналогом дикарбаундекабората калия – (ДКБК) ($K_2B_9H_{12}$) и декагидродекабората натрия – ДГБН ($Na_2B_{10}H_{10}$). Строение перечисленных боратов, являющихся основой их производных карборанов, приведено на рис.1. Представленные соединения отличаются молекулярным весом, размерами и симметрией борородородного каркаса, что не может не сказаться на их поведении в электролитах никелирования.

Додека-клозо-додекабораты считаются наиболее устойчивыми из-за наиболее симметричного строения борородородного каркаса аниона. В водных растворах полиэдрические бораты полностью ионизированы и являются сильными электролитами. Если раствор $K_2B_{12}H_{12}$ пропустить через Н-катионитовый фильтр, то на выходе получается устойчивая в обычных условиях кислота – $H_2B_{12}H_{12}$, которая по силе сравнима с серной [1].

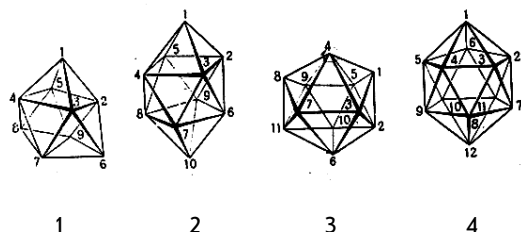


Рис.1. Полиэдрические структуры боратов и их производных карборанов: 1. - $B_9H_9^{2-}$ ($B_7C_2H_9$); 2. - $B_{10}H_{10}^{2-}$ ($B_8C_2H_{10}$); 3. - $B_{11}H_{11}^{2-}$ ($B_9C_2H_{11}$); 4. - $B_{12}H_{12}^{2-}$ ($B_{10}C_2H_{12}$).

Fig.1. The Polyhedral structure of boron additives and their derivative:

1. - $B_9H_9^{2-}$ ($B_7C_2H_9$); 2. - $B_{10}H_{10}^{2-}$ ($B_8C_2H_{10}$); 3. - $B_{11}H_{11}^{2-}$ ($B_9C_2H_{11}$); 4. - $B_{12}H_{12}^{2-}$ ($B_{10}C_2H_{12}$)

Исследования показали, что $K_2B_{12}H_{12}$ обладает высокой устойчивостью в электролитах никелирования в широком интервале рН и при нагревании. Величина ее объемного гидролиза в интервале рН 4 - 10 не превышала 2 - 6 % от исходной концентрации в растворе за три месяца хранения.

Объемного разложения электролита никелирования с добавкой $K_2B_{12}H_{12}$ при ее высокой концентрации не наблюдалось даже после нескольких часов кипячения, тогда как растворы с ее аналогом – ДГБН частично разлагались с выделением металлического порошка.

Это указывает на отсутствие восстановительных свойств у $K_2B_{12}H_{12}$, что подтверждается отсутствием смещения бестокового компромиссного потенциала электрода никель – бор в отрицательную область при наличии этой добавки, в то время как для ДГБН это смещение было значительным [3]. Отличие заключается также в том, что адсорбционная активность аниона $B_{12}H_{12}^{2-}$, согласно [5], является наименьшей по сравнению с другими добавками этого класса.

Из рисунка 2 следует, что с увеличением концентрации $K_2B_{12}H_{12}$ и уменьшением плотности тока содержание бора в покрытии возрастает. Подобное поведение в [2,3,6] было объяснено тем, что включение бора и электроосаждение никеля происходит по различным механизмам: включение бора в никелевое покрытие происходит за счет гетерогенной каталитической реакции распада борсодержащего соединения на свежесозданной никелевой поверхности, играющей роль катализатора, а разряд иона никеля идет по обычному электрохимическому механизму.

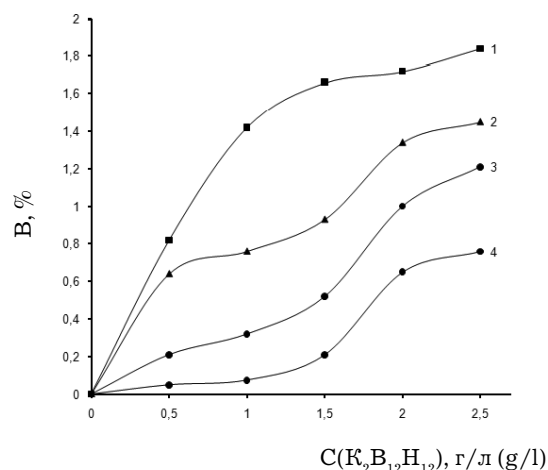


Рис.2. Зависимости содержания бора в осадке от концентрации борсодержащей добавки при плотностях тока, А/дм²: 1. - 0,5; 2. - 1,0; 3. - 2,0; 4. - 4,0.

Fig.2. Dependence of the boron content in the deposit on boron additive's concentration. Current's density, A/dm²: 1. - 0,5; 2. - 1,0; 3. - 2,0; 4. - 4,0

По этой причине, повышение плотности тока увеличивает скорость осаждения никеля в большей степени и это снижает относительное содержание бора в покрытии.

Скорость внедрения бора в покрытие существенно зависит от концентрации добавки, а при больших концентрациях $K_2B_{12}H_{12}$ и от плотности тока. При концентрации $K_2B_{12}H_{12}$ менее 1 г/л скорость осаждения бора мало зависит от плотности тока, а при концентрации свыше 2 г/л скорость растет с увеличением количества добавки и плотности тока, достигая максимума при 3 А/дм² (рис.3).

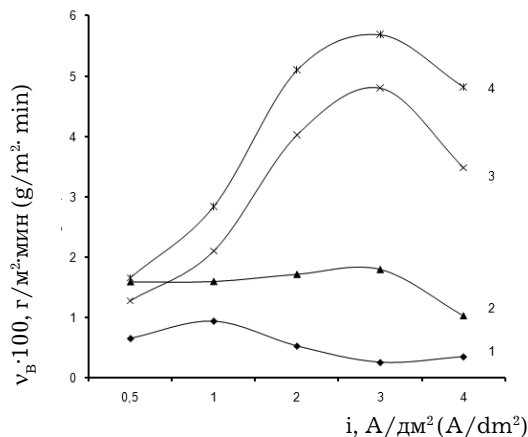


Рис.3. Зависимости скоростей включения бора в осадок от катодной плотности тока при концентрациях $K_2B_{12}H_{12}$, г/л: 1. - 0,5; 2. - 1,0; 3. - 2,0; 4. - 2,5.

Fig.3. Dependence of B codeposition on cathode current density at concentration $K_2B_{12}H_{12}$, (g/l): 1. - 0,5; 2. - 1,0; 3. - 2,0; 4. - 2,5

Уменьшение скорости включения бора при плотностях тока свыше 3 А/дм² возможно связано с десорбцией $K_2B_{12}H_{12}$ при отрицательных потенциалах, что косвенно подтверждается отсутствием расхода $K_2B_{12}H_{12}$ при потенциалах отрицательнее -1,0 В (табл.1).

Потенциостатические исследования показали, что в области положительных потенциалов наблюдается совпадение анодных поляризационных

кривых в электролите никелирования с добавкой ПЭБ и без нее. Это может свидетельствовать о том, что на никелевом аноде $K_2B_{12}H_{12}$ окислению не подвергается, а сама добавка не расходуется (табл.1). Заметные расходы борсодержащей добавки наблюдаются в достаточно узком интервале отрицательных потенциалов от -0,6 до -0,8 В.

Характерной особенностью электролитов никелирования с добавкой $K_2B_{12}H_{12}$ является наличие на поляризационных кривых (рис.4) в рабочей области плотностей тока перегибов при концентрации добавки в электролите 1,5-2,5 г/л в интервале потенциалов 0,75-0,85 В, что может быть связано с появлением предельного тока.

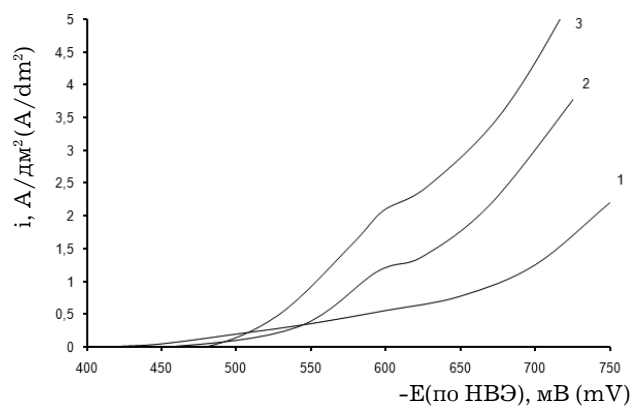


Рис.4. Катодные поляризационные кривые на никеле в сульфатном электролите при различных концентрациях $K_2B_{12}H_{12}$, (г/л): 1. - 0; 2. - 2,0; 3. - 2,5.

Fig.4. Cathodic polarization curves at $K_2B_{12}H_{12}$ concentration (g/l): 1. - 0; 2. - 2,0; 3. - 2,5

Величина предельного тока возрастает с увеличением концентрации $K_2B_{12}H_{12}$ и ростом температуры примерно в 1,3 раза на каждые 10°С (рис.5). Это свидетельствует в пользу появления диффузионной составляющей при наличии $K_2B_{12}H_{12}$ в электролите электроосаждения покрытий никель-бор. Величина предельного тока осаждения покрытия в присутствии $K_2B_{12}H_{12}$ довольно сильно зависит от скорости развёртки потенциала (рис.6) и скорости вращения дискового электрода, что подтверждает наличие диффузионных затруднений.

Таблица 1. Зависимость расхода добавки $K_2B_{12}H_{12}$ (1 г/л) от приложенного потенциала.
Table 1. Consumption of additive $K_2B_{12}H_{12}$ (1 g/l) at different potentials

Потенциал, В Potential, V	-1,0	-0,8	-0,7	-0,6	-0,4	0	+0,2
Расход, г/л Consumption, g/l	0	0,74	0,23	0,12	0,063	0	0

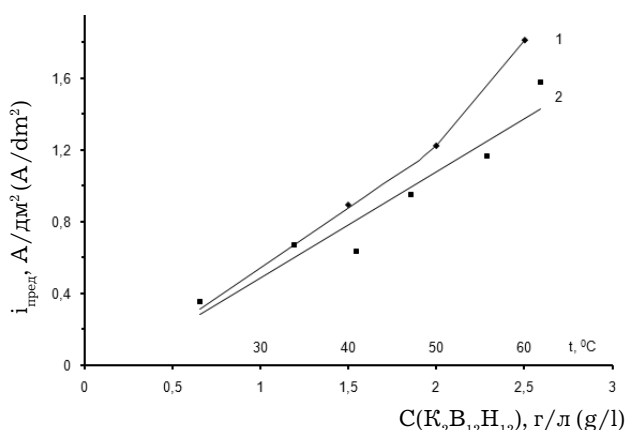


Рис.5. Зависимость предельного тока от концентрации $K_2B_{12}H_{12}$ (1) и температуры электролита (2).
Fig.5. Dependence of limiting current on $K_2B_{12}H_{12}$ concentration (1) and temperature of the electrolyte (2)

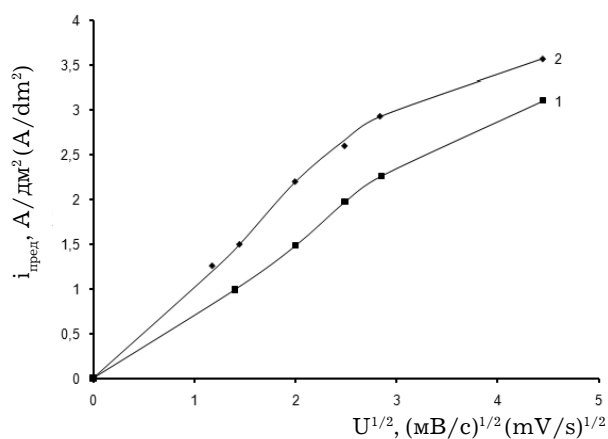


Рис.6. Влияние скорости развертки потенциала на предельный ток при концентрации $K_2B_{12}H_{12}$, (г/л): 1. - 1,5; 2. - 2,5
Fig.6. Potential sweep rate vs. limiting current at concentration $K_2B_{12}H_{12}$, (g/l): 1. - 1,5; 2. - 2,5

Исследования, проведенные методом импеданса, показали, что наиболее вероятная эквивалентная схема Ni-B электрода, определенная по методике [7] в электролитах с добавками и без добавки $K_2B_{12}H_{12}$, соответствует схеме, представленной на рис.7.

Анализ эквивалентных схем электрода в зависимости от потенциала показал, что в области предельного тока при введении добавки $K_2B_{12}H_{12}$ фиксируется значительный рост диффузионных ограничений, что проявляется через рост импеданса Вартбурга и при этом увеличивается емкость, соответствующая адсорбционному процессу. Сопротивление разряда и емкость ДЭС при этом снижаются (таблица 2).

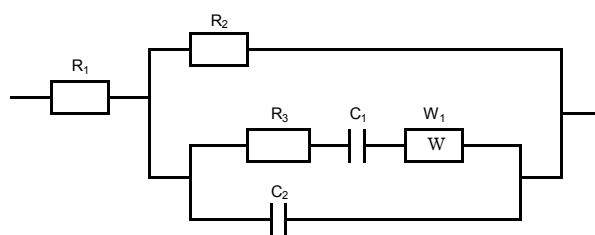


Рис. 7. Характерная эквивалентная схема Ni - В электрода в сульфатном электролите.
Fig. 7. The Characteristic equivalent circuit of Ni-B electrode in sulfate electrolyte

Для интерпретации полученных данных в качестве предположения можно высказать следующее. Предельные токи проявляются при довольно значительной концентрации иона $[B_{12}H_{12}^{2-}]$ свыше 0,01 г-ион/л. В этих условиях становится возможным взаимодействие ионов никеля или ад-атомов никеля с борсодержащим анионом с об-

Таблица 2. Значения переменных для импеданса Ni-B электрода в области предельного тока

Table 2. Variable parameters of impedance for Ni-B electrode in the limiting current area

Параметры Parameters	Обозначение на схеме Designation on the scheme	Без ПЭБ Without additive	С ПЭБ With additive
R1, Ом	Сопротивление электролита Electrolyte resistance	14,93	13,09
C1, мкФ	Ёмкость адсорбции Adsorption capacity	1,63	4,03
C2, мкФ	Ёмкость ДЭС DEL capacity	7,16	4,86
W, Ом	Импеданс Вартбурга Wartburg impedance	0,00	642,9
R2, Ом	Сопротивление реакции для H_2 Reaction resistance for H_2	17,76	6,95
R3, Ом	Сопротивление реакции для Ni Reaction resistance for Ni	82,5	15,98

разованием комплексных соединений примерно состава $NiB_{12}H_{12}$, $[NiB_{12}H_{12}]^{2-}$ или с продуктами распада иона добавки $B_{12}H_{12}^{2-}$, например с нидо-анионом. Возможность образования таких комплексов доказана для ионов железа и кобальта [1], когда образуются структуры с вхождением иона металла внутрь пространственной структуры аниона (рис.8).

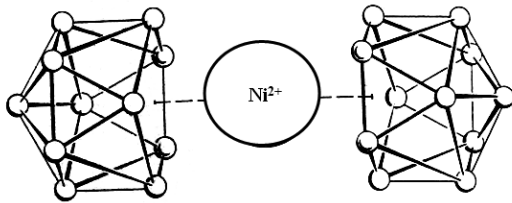


Рис.8. Возможное строение комплекса Ni^{2+} с продуктами распада борсодержащей добавки типа нидо - катиона $[Ni(B_{11}H_{11})_2]^{2-}$.

Fig.8. Possible Ni complexes with products of disintegration $K_2B_{12}H_{12}$ a kind of nido - cation $[Ni(B_{11}H_{11})_2]^{2-}$

Образование комплексных соединений приводит к возрастанию размеров и массы частиц и это должно сопровождаться ростом диффузионных затруднений, что и подтверждается приведенными выше экспериментальными данными.

Поскольку токи осаждения никеля в присутствии этой добавки выше, чем в ее отсутствии, можно предположить, что разряд предполагаемых комплексных соединений протекает с меньшими кинетическими затруднениями, чем восстановление из аквакомплексов никеля.

Чтобы ответить на вопрос, какой заряд имеет разряжающаяся частица в присутствии ПЭБ, необходимо иметь данные о положении потенциала нулевого заряда (ПНЗ) никеля и заряда его поверхности в исследуемой области потенциалов.

Для оценки ПНЗ, работы образования и заряда поверхности никеля нами был использован метод маятника по Ребиндеру, правомочность использования которого для твердых электродов в условиях протекания неравновесных процессов и трансформаций поверхности была подтверждена многочисленными данными, полученными комплексами взаимодополняемых методов. В качестве таких методов были использованы экстензометрический (позволяющий измерять сверхмалые изменения длины тонкого электрода ленты в условиях поляризации), импеданса, изоэлектрических сдвигов потенциала, краевых углов, гидроабразивного износа, радиоактивных индикаторов и др. [8 - 12]. В этих работах были использованы растворы кислот, солей и щелочей концентраций $10^{-2} - 10,0$ М при температурах от -10 до 60 °С, а

также многокомпонентные фоновые электролиты гальванического осаждения Cu, Ni, Pb, Sn, сплавов Sn - Pb и Sn - Bi.

На рис. 9 представлены зависимости твердости (H) по Ребиндеру и изменения заряда (Q) поверхности от потенциала, полученные на никеле в фоновом растворе никелирования состава, г/л: Na_2SO_4 50, $MgSO_4$ 30, $NaCl_3$, H_3BO_3 30 при pH 4,6. Из рисунка видно, что кривая твердость-потенциал проходит через максимум вблизи $-0,56$ В (по н.в.э.) и заряд поверхности меняет знак от положительного ($E < -0,56$ В) к отрицательному ($E > -0,56$ В).

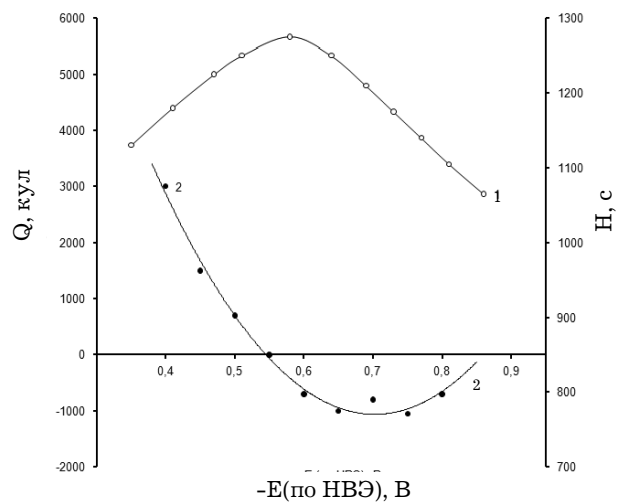


Рис.9. Зависимости твердости по Ребиндеру (1) и изменения заряда поверхности (2) от потенциала никелевого электрода в фоновом электролите при pH 4,6.

Fig.9. Dependence of Rebinder's hardness (H) and change of a surface charge (Q) on potential of Ni electrode in a supporting electrolyte at pH 4,6

Аналогичные зависимости были получены как на объемных никелевых электродах, так и на пыльных и электроосажденных на никелевую или медную основу никелевых осадков толщиной 2-15 мкм. В этих опытах существенного отличия в характере кривых твердость-потенциал в одном и том же электролите на разных электродах не обнаружено. Все отличия касались в основном абсолютных значений твердости (H), что говорит о незначительном влиянии способа подготовки поверхности на положение ПНЗ электрода.

Сравнение данных по ПНЗ и заряду поверхности с поляризационными кривыми (рис.4) показывает, что рост тока и начало его предельных значений в присутствии ПЭБ приходится на положительную ветвь электрокапиллярной кривой (ЭКК) никелевого электрода. При сдвиге потенци-

ала осаждения от ПНЗ в отрицательную сторону ток на поляризационных кривых вновь начинает увеличиваться.

Очевидно, что на положительно заряженной поверхности $E_{нвз} > -0,56$ В и в окрестности ПНЗ разряд положительного иона Ni^{2+} должен быть заторможен. В этой области более вероятно протекание реакций разряда либо нейтральных никельсодержащих частиц типа $NiB_{12}H_{12}$, на которые заряд поверхности оказывает меньшее влияние или, что предпочтительнее, разряд отрицательно заряженных анионов $Ni(B_{12}H_{12})^{2-}$. Вероятно, это и является объяснением того факта, что в этой области потенциалов в присутствии ПЭБ разряд ионов никеля облегчен.

При $E < -0,56$ В (отрицательная ветвь ЭКК) ток на поляризационных кривых вновь начинает расти, поскольку отрицательный заряд поверхности создает условия для протекания реакций выделения никеля из положительно заряженных аквакомплексов $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ и частично водорода.

Как указывалось, другие борсодержащие добавки данного класса не вызывают появление предельных токов, что может быть связано с их меньшей устойчивостью в растворах из-за наличия восстановительных свойств. Последнее приводит к сдвигу компромиссного потенциала никелевого электрода в отрицательную сторону на величину, достигающую 0,25 - 0,45В. Такой большой сдвиг компромиссного потенциала сразу же переводит рабочую область потенциалов на отрицательную ветвь электрокапиллярной кривой, где реализуются разряд аквакомплексов $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ и, соответственно, никаких торможений тока и его предельных значений в этой ситуации наблюдаться не может.

Таким образом, введение $K_2B_{12}H_{12}$ в электролит никелирования, скорее всего, меняет природу разряжающихся частиц в зависимости от заряда поверхности и положения ПНЗ никелевого электрода, что отличает ПЭБ от добавок, способных распадаться в растворе и обладающих восстановительными свойствами.

Структура и свойства покрытий никель-бор, осажденных в присутствии $K_2B_{12}H_{12}$, по качеству и свойствам мало отличаются от покрытий, полученных при наличии других борсодержащих добавок.

При длительном осаждении покрытия Ni-B из одного и того же электролита качество получающихся осадков во времени заметно улучшается, они становятся более плотноупакованными и приобретают небольшой блеск, а при толщинах 12-15 мкм покрытия становятся практически беспористыми.

Внутренние напряжения в покрытиях Ni-B, полученных из электролитов с $K_2B_{12}H_{12}$, находятся

в пределах 20-40 кг/мм². Покрытия прочно сцеплены с основой и не скалываются в толстых слоях.

Снятые рентгенограммы (рис.10) показали, что покрытие с содержанием бора 0,87% представляет собой поликристаллический твердый раствор бора в никеле с достаточно совершенной кристаллической структурой, на что указывают острые дифракционные пики, соответствующие плоскостям отражения Ni (111), (200), (220), (311).

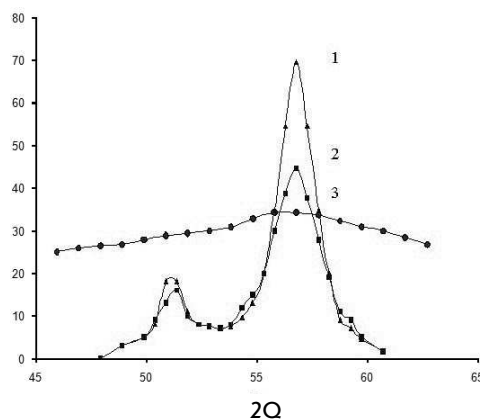


Рис.10. Рентгенограммы покрытий Ni-B с содержанием бора, %: 1.- 0,8; 2. - 2,6; 3. - 4,3.

Fig.10. X-ray diagrams of Ni-B coating with the contents of a boron, (%): 1. - 0,8; 2. - 2,6 %; 3. - 4,3.

При увеличении содержания бора до 2,6% в покрытии Ni-B профиль линий с индексом Ni(111), (200), (220),(311) на рентгенограммах заметно изменяется. Линии становятся более размытыми и менее интенсивными, что, по-видимому, свидетельствует о появлении в осадке аморфной фазы. Параметр кристаллической решетки находится в пределах 0,3719-0,3521 нм.

При содержании бора в покрытии 4,33% острые дифракционные пики отсутствуют, линии становятся размытыми, что может говорить о рентгеноаморфной структуре осадка и уменьшении размеров отдельных кристаллитов до значений 3 - 25 нм.

Таким образом, добавка $K_2B_{12}H_{12}$ по своим свойствам и восстановительной способности существенно отличается от других добавок полиэдрического ряда. К числу достоинств ПЭБ следует отнести высокую устойчивость к температуре, анодному окислению и гидролизу в широком интервале pH. Это перспективная добавка, которая может быть использована для электроосаждения качественных покрытий никель-бор, но в отличие от других борсодержащих добавок этого класса, скорость включения бора в покрытие при использовании $K_2B_{12}H_{12}$ в сопоставимых условиях в 2 - 3 раза меньше, что нужно учитывать для получе-

ния осадков заданного состава, структуры, а следовательно и свойств.

Список литературы

1. Коттон, Ф. Основы неорганической химии/ Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. - М.: Мир, 1979. - 680с.
2. Дягилев, В.А. Некоторые особенности электроосаждения покрытий никель-бор из электролитов с добавкой карборана/ В.А. Дягилев, В.В. Рогожин, Ю.Н. Грибанова, В.Н. Флеров // Гальванотехника и обработка поверхности. 1996. - Т. 4, № 4.- С.22-27.
3. Грибанова, Ю.Н. Гальваническое осаждение покрытий никель-бор из электролитов с добавкой ДГБН/ Ю.Н. Грибанова, В.В. Рогожин, В.Н. Флеров // Гальванотехника и обработка поверхности. Москва. 2000. - Т.VIII, № 4.- С. 22-27.
4. Ананьева, Е.Ю. Особенности электроосаждения покрытий никель-бор из электролитов с добавкой диметиламинборана (ДМАБ)/ Е.Ю.Ананьева, В.В.Рогожин // Гальванотехника и обработка поверхности. Москва. 2005. -Т.XIII, №1. С. 23-27.
5. Limpcomb, W.N. Boron Hydrides: LКАО-МО and Resonance Studies / W.N. Limpcomb, R. Hoffman // The Journal of Chemical Physics. 1962.- Vol.37, №12.- P. 2872-2883.
6. Садаков, Г.А. Механизм образования сплавов никель-бор из кислых электролитов / Г.А. Садаков, А.Я. Езикаян, Ф.И. Кукоз // Электрохимия. 1980. -Т.16, №12.- С.1837-1840.
7. Бенсон, В.В. Автоматизированный анализ данных импедансометрии на примере окисления гидразина на золотом электроде/ В.В.Бенсон, В.Н. Москвичев, А.Н. Москвичев //Известия Вузов. Химия и химическая технология. 1994. - Т.37, №3. -С.119-125.
- 8.Тюрин, Ю.М. Об электрокапиллярном поведении платинового электрода при высоких положительных потенциалах/ Ю.М.Тюрин, В.И. Наумов, Л.А. Смирнова // Электрохимия. 1979. - Т. 15, - С.1022-1028.
9. Наумов, В.И. Линейная деформация платины при ее анодной поляризации в области потенциалов от -0,8 до 2,4 В (нвэ)/ В.И.Наумов, А.Л. Галкин, Б.К. Иванкович, Ю.М Тюрин // Известия ВУЗов, Химия и хим. технология. 1988. - Т.31, №4.- С. 69-72.
10. Наумов, В.И. Электрохимическое осаждение металлов и сплавов / В.И. Наумов, И.Н. Стародубровская, В.В. Изотова, Ю.М. Тюрин //Электрохимия. 1980. - Т.16. - С.301.

11. Гилеади, Е. Современные аспекты электрохимии./ Е.Гилеади, Б.Е. Конуэй. - М.: Мир, 1967. -392с.

12. Podlovchenko, V.I. On the determination of zero charge potentials of platinum/ V.I. Podlovchenko, E.A. Kolyadko, V.I. Naumov //J.Elektroanal.Chem., 1991. - Vol. 309.- P. 49-59.

Рогожин Вячеслав Вячеславович, к.т.н., доцент, Нижегородский государственный технический университет, кафедра "Технология электрохимических производств", Россия, 603950, Нижний Новгород, ул.Минина 24; тел.: 8-831-436-83-73; e-mail: tesma@mts-nn.ru.

Rogozhin V.V., PhD, ass.prof., Department Electrochemical Engineering, Nizhnii Novgorod's State Technical University; 603950, Russia, Nizhnii Novgorod, Minina Str., 24; tel.: 8-831-436-83-73; e-mail: tesma@mts-nn.ru.

Исаев Валерий Васильевич, к.т.н., доцент
Isaev V.V., PhD, ass.professor.

Наумов Владимир Иванович, д.т.н., профессор. кафедра «Неорганическая химия»; e-mail: steklo@rol.ru; fax: (8312) 436-93-58, (8312) 436-03-61.

Naumov V.I., the professor, Nizhnii Novgorod's State Technical University, Dept. of Inorganic Chemistry, e-mail: steklo@rol.ru; fax: (8312) 436-93-58, (8312) 436-03-61.

Братцев Виктор Александрович к.т.н., старший научный сотрудник ГНИИХТЭОС; Москва, шоссе Энтузиастов, 38; тел. (495)673-49-53; факс: (495)913-25-38; e-mail: avbra@maik.ru.

Bratsev V.A. senior scientist, PhD; State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds (SSC RF GNIICHTEOS); Moscow, tel.: (495)673-49-53; e-mail: avbra@maik.ru.

УДК 621.357

Электроосаждение меди из отработанных щелочных растворов химической металлизации

Плохов С.В., Велиева Ю.В., Корнев Р.А.

Ключевые слова: полилигандный комплекс; химическая металлизация; кинетические закономерности; электровосстановление; деполяризация

Рассмотрены закономерности извлечения Cu (II) из отработанных щелочных растворов химической металлизации. Показано, что электровосстановление ионов меди протекает с диффузионным контролем. Определены оптимальные режимы электрохимического осаждения металла.

Electrodeposition of Copper from Spent Alkaline Electroless Plating Solutions

Plokhov S. V., Velieva Yu. V., Kornev R. A.

Key words: Polyligand complex; electroless metallization; kinetic characteristic; electroreduction; depolarization

Kinetic and technological parameters for copper electrodeposition from solutions simulating spent electroless copper plating baths (pH 12,75) containing (g/l): CuSO₄·5H₂O up to 5,1 of Cu metal; K, Na-tartrate 120-125; EDTA-Na 20-25; Na formiate – up to 40; CH₃OH – up to 2. Depolarizing action of joint presence in the solution of tartrate and EDTA ions (Fig.1, curves 1-3) was observed. The electroreduction of Cu(II) was suggested to proceed from a polyligand anion [Cu(OH)tartY]⁵⁻ and the depolarizing effect is caused by weakening the bonds of metal with ligands in this complex in comparison with the bonds in dihydroxotartrate or EDTA-complex, resulting in a depolarizing effect. Still higher cathodic depolarizing effect was observed after the addition of formaldehyde to the solution containing three-ligands complex. The nature of polarization and limiting current

(i_{lim}) which is observed in potentiostatic polarization curves (Fig.2) were determined by the temperature – kinetic method and by means of the polarization curves for copper reduction. Copper deposition rate was increasing at higher temperatures (Fig.3a). An independence of activation energy on the polarization (Fig.3б) and its low absolute value (9,5 joule/mole) in the area of limiting current confirm the diffusion control. Same conclusion was made from the data obtained with the rotating disc electrode (Figs. 4, а, б). Optimum conditions for the recovery of copper were established: c.d. 0.15±0.05 A/dm² (can be increased, if agitation is used); cathode (copper) – to – anode (ORTA) ratio 1:1; t^0 20±0,5; the distance between the electrodes 2.5 cm; cell voltage 0.9V. Residual Cu(II) concentration 0.65±0.05 g/l is reached after 52 hr of electrolysis at current efficiency 45-150 % and specific energy consumption 2.5 kWt*hr/kg.

Введение

Недостатком промышленного использования тартратно-трилонатных растворов химического меднения для металлизации отверстий печатных плат является большое количество отходов в виде отработанных электролитов и промышленных растворов. Анализ различных методов очистки водных растворов от ионов осаждаемых металлов [1-4] показал, что каждый из них наряду

с достоинствами имеет недостатки, которые снижают эффективность извлечения и переработки ионов металлов. Поэтому целесообразно разрабатывать комплексные способы обработки растворов, содержащих медь (II), основанные на совместном использовании двух или нескольких методов очистки. Имеются работы [5,6], указывающие на перспективность совместного использования ионного обмена и электролиза для извлечения Cu(II)

из промывных вод после гальванического меднения. Однако составы растворов и промывных вод химического и гальванического меднения принципиально различаются.

Кинетические закономерности электровосстановления ионов меди (II) из щелочных растворов в присутствии одновременно нескольких лигандов (гидроксида, трилона и тартрата), а также восстановителя (например, формальдегида) в литературе не освещены.

Цель данной работы состояла в установлении кинетических закономерностей электроосаждения, а также в определении оптимального режима электрохимического извлечения меди из щелочных отработанных растворов химического меднения.

Методики экспериментов

В исследованиях использовали растворы, моделирующие по составу отработанные тартратно-трилонатные растворы, которые готовили из следующих компонентов, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (в пересчёте на Cu^{2+}) до 5,1; формальдегида 15-20; К, Na-виннокислого 120-125 и трилона Б 20-25, а также муравьинокислого натрия до 40 и метилового спирта до 2,0, являющихся продуктами окисления восстановителя [7].

Закономерности электровосстановления меди из растворов такого состава устанавливали с применением потенциодинамического, температурно-кинетического методов, методов вращающегося дискового электрода и парциальных потенциостатических кривых в термостатированной ячейке ЯСЛ-2 на потенциостате ПИ-50-1.1. Электродом сравнения во всех измерениях, кроме температурно-кинетических, служил хлорид-серебряный электрод с последующим пересчётом потенциалов относительно нормального водородного электрода. В температурно-кинетическом методе в качестве электрода сравнения применяли медную пластину. Значения тока в потенциодинамических измерениях регистрировали с помощью самопишущего прибора ПДА-1, а во всех других – амперметром М-2038. Для устранения влияния подложки во всех кинетических исследованиях в качестве рабочих электродов использовали медные образцы площадью 2см^2 , предварительно подготовленные по стандартной методике. Выхода по току определяли кулонометрическим методом. Скорость вращения дискового электрода контролировали с помощью электронно-счётного частотомера ЧЗ-32. Во всех экспериментах взвешивание проводили на аналитических весах АДВ-200М.

Для установления технологических закономерностей электровосстановления Cu(II) использовали стеклянную термостатированную ячейку

объёмом 2л. Медные катоды имели площадь $0,2\text{дм}^2$.

Результаты и их обсуждение

Ранее [8] авторами методами рН-метрического титрования, спектрофотометрии, ЯМР – спектроскопии и расчётами ионных равновесий через константы диссоциации было показано, что в щелочных гидроксо-тартратно-трилонатных растворах медь находится одновременно в виде двух полилигандных комплексов с мольными отношениями $[\text{Cu(II)}]:[\text{OH}^-]:[\text{tart}^{2-}]:[\text{Y}^{4-}]=1:1:1:1$ и $[\text{Cu(II)}]:[\text{OH}^-]:[\text{Y}^{4-}]=1:1:1$. Вид катодных потенциодинамических кривых, полученных в растворах различного состава, указывает на деполаризующее действие совместного присутствия в растворе тартрата и трилона Б в процессе электровосстановления анионов меди (рис. 1, кривые 1-3) по сравнению с процессом электровосстановления анионов меди из монолигандных электролитов. Деполаризация может быть вызвана ослаблением связей металл-лиганд в комплексных анионах более сложного состава. Различие в предельных плотностях тока между электровосстановлением меди из двух- и трёхлигандных комплексов вызвано различными коэффициентами диффузии разряжающихся анионов. Электроосаждение меди в трёхлигандном растворе (рис.1, кривая 3), по-видимому, происходит из комплексного аниона $[\text{Cu(OH)tartY}]^{5-}$, поскольку оно существенно отличается от электроосаждения из гидроксотрилонатного комплекса (рис.1 кривая 1). Ещё более высокая деполаризация наблюдается при введении формальдегида в трёхлигандный раствор меднения (рис.1, кривая 4).

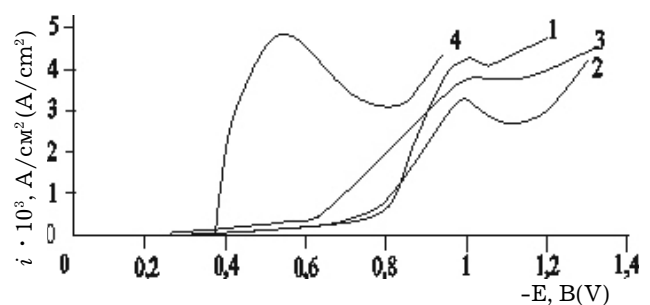


Рис.1. Катодные потенциодинамические кривые. Скорость развёртки $2 \cdot 10^{-3}$ В/с. Составы растворов, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (в пересчёте на Cu^{2+}) – 5,1 (1-4); трилон Б – 25 (1,3,4) и 0 (2); К, Na-виннокислый – 125 (2-4) и 0 (1); формальдегид – 0 (1-3) и 20 (4).

Fig.1. Cathode polarization curves. Potential sweep $2 \cdot 10^{-3}$ V/s. Solutions composition: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (as Cu^{2+}) – 5,1 g/l (1-4); EDTA – Na 2,5 g/l (1,3,4) and 0 (2); K, Na-tartrate 125 g/l (2-4) and 0 (1); formaldehyde 0 (1-3) and 20 (4)

Одной из возможных причин этого эффекта может быть диссоциация восстановителя, приводящая к образованию анионов метиленгликоля и их специфической адсорбции на катодной поверхности с увеличением её отрицательного заряда, что способствует более лёгкому вхождению ионов Cu^{2+} в плотную часть двойного электрического слоя и отщеплению лигандов. Известно [9], что электровосстановление сложных комплексов происходит с замедленной стадией разряда или химической реакции частичной диссоциации комплексного иона. Однако, дополнительное комплексообразование и специфическая адсорбция метиленгликоля могут существенно ускорять эти стадии, переводя реакцию в область диффузионной кинетики.

На суммарных потенциостатических поляризационных кривых наблюдалась одна площадка предельной плотности тока (i_{np}) в области потенциалов от $-0,42$ до $-0,9\text{В}$ (н.в.э.) (рис. 2, кривые 1-3), которая связана с электровосстановлением ионов меди (рис.2, кривые 4-6).

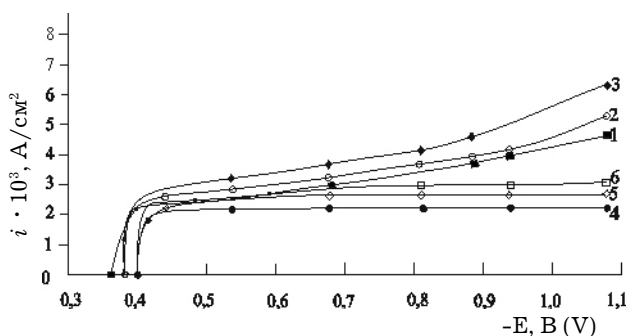


Рис.2. Общие (1-3) и парциальные потенциостатические поляризационные кривые электровосстановления меди (II) (4-6). Состав электролитов, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5,1; К, Na-виннокислый - 125; трилон Б 25; HCOONa 40; CH_3OH 2,0. Содержание формальдегида, г/л: 1,4. - 6; 2,5. - 12; 3,6. - 20.

Fig.2. Overall (1-3) and partial potentiostatic polarization curves for copper reduction (II) (4-6). Solution composition $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -5,1 g/l; K, Na-tartrate 125 g/l; EDTA-Na 25 g/l; HCOONa 40 g/l; CH_3OH 2 g/l; formaldehyde 1,4. - 6 g/l; 2,5. - 12 g/l; 3,6. - 20 g/l

В температурно-кинетическом методе анализировали парциальные потенциостатические кривые электровосстановления меди (II), полученные при различных температурах (рис. 3,а) с использованием в качестве электрода сравнения медной пластины. С увеличением температуры возрастали плотности тока (i) электровосстановления меди при любых значениях поляризации из исследуемого диапазона, а зависимости $\lg i$ от обратной температуры ($1/T$) при любых постоянных значениях поляризации имели прямолинейный вид.

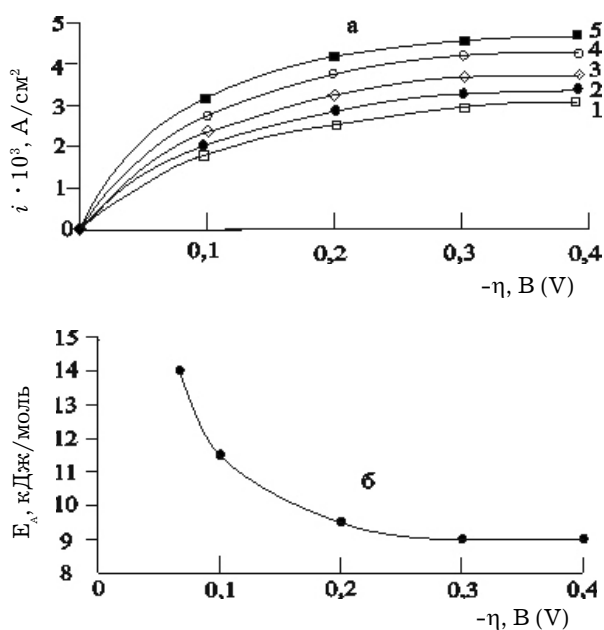


Рис.3. Зависимость парциальной катодной плотности тока от поляризации при электровосстановлении меди (II) из отработанного раствора химической металлизации (а) и эффективной энергии активации от поляризации (б). Температура раствора, °С: 1. - 16; 2. - 30; 4. - 50; 5. - 55. Состав электролита, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (в пересчёте на Cu^{2+}) 5,1; К, Na-виннокислый 125; трилон Б 25; HCOONa 40; CH_3OH 2,0; формальдегид 20.

Fig.3. Effect of polarization on the partial copper reduction current density in copper recovery from spent electroless copper plating solutions (a) and on the effective activation energy (б). Solution composition: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (as Cu^{2+}) 5,1g/l; K, Na-tartrate 125 g/l; EDTA-Na 25 g/l; HCOONa -40 g/l; CH_3OH 2,0 g/l; formaldehyde 20 g/l. Temperature, °C: 1. - 16; 2. - 30; 4. - 50; 5. - 55.

Эффективная энергия активации электровосстановления ионов меди (рис. 3,б) не зависела от поляризации в области предельной плотности тока и составляла около $9,5\text{кДж/моль}$, что характерно для процессов, протекающих с диффузионным контролем [10]. Аналогичный вывод о лимитирующей стадии реакции был получен с помощью вращающегося дискового медного катода. Из катодных потенциостатических поляризационных кривых (рис.4,а) видно, что с повышением скорости вращения (ω) катода от 300 до 1600 об/мин плотности тока возрастают. Полученные прямолинейные зависимости i_{np} от $\omega^{1/2}$ с экстраполяцией в начало координат при скоростях вращения до 1600 об/мин (рис.4,б) указывают на диффузионную природу реакции электровосстановления меди (II), вызванную затруднениями на стадии подвода разряжающихся ионов к поверхности электрода [11]. Установленные закономерности и

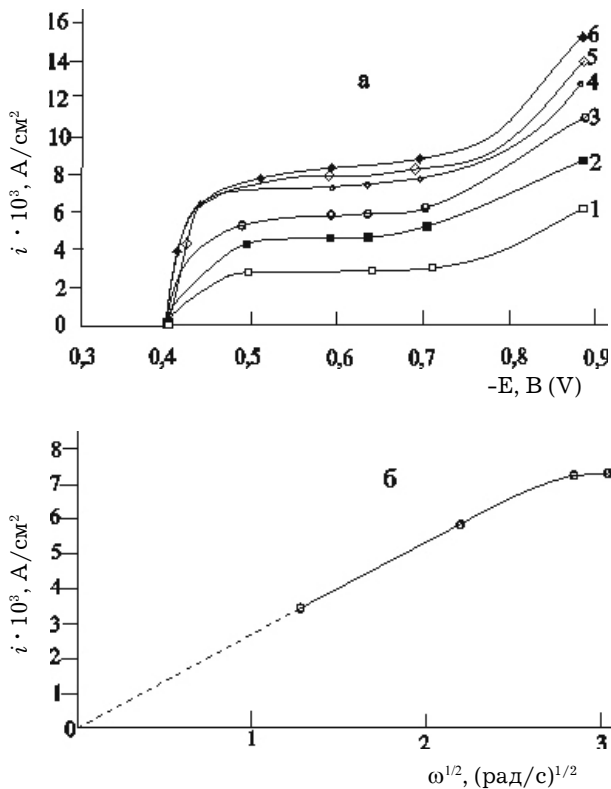


Рис.4. Зависимость катодной плотности тока от потенциала (а) и $i_{пр}$ от $\omega^{1/2}$ (б) в отработанном растворе химического меднения. Скорость вращения электрода, об/мин: 1. - 300; 2. - 600; 3. - 900; 4. - 1600; 5. - 1800; 6. - 2000. Состав раствора, г/л: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (в пересчёте на Cu^{2+}) 5,1; К, Na-виннокислый 125; трилон Б 25; HCOONa 40; CH_3OH 2,0; формальдегид 20.

Fig.4. Current density vs. potential (a) and i_{lim} vs. $\omega^{1/2}$ (б) in the spent electroless copper plating solution. Rotation speed (rev/min): 1. - 300; 2. - 600; 3. - 900; 4. - 1600; 5. - 1800; 6. - 2000. Solution - see Fig.3.

электролиз, проведённый в различных условиях, позволили рекомендовать следующий режим извлечения металла: плотность тока $0,15 \pm 0,05 \text{ А/дм}^2$ (увеличивается при перемешивании); соотношение катодной (медь) и анодной (ОРТА) площадей 1:1; температура раствора $20 \pm 5^\circ\text{C}$; межэлектродное расстояние 2,5 см и напряжение на электролизёре около 0,9 В. Остаточная концентрация Cu (II) в растворе $0,65 \pm 0,05 \text{ г/л}$ достигается за 52 часа, при выходе по току меди с учётом химической металлизации 45-150% и удельном расходе электроэнергии 2,5 кВт·ч/кг. Раствор после электролиза направляют на ионообменную доочистку, элюаты после которой вновь подвергают электролизу. Получаемая металлическая медь может быть использована в качестве анодного материала в ме-

таллургическом производстве или для производства лакокрасочных пигментов.

Список литературы

- 1.Тураев Д.Ю., Кругликов С.С. Регенерация раствора химического осаждения меди // Прикладная химия. - 2005. - Т.78. Вып.4. - С.586-590.
- 2.Бойчинова Е.С., Сафина Р.Г. Исследование кинетики сорбции ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II) на «алюмопирофосфате» циркония, на органических амфолитах и анионите АН - 31 // Журнал прикладной химии. - 1989. - №8. - С.1747-1751.
- 3.Плохов С.В., Михаленко М.Г. Рекуперация ионов металла промывных вод кислого меднения методами ионного обмена и электролиза // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2002. - Т. 45, №4. - С. 161-163.
- 4.Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. /С.С. Виноградов: под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. - М.: Глобус. - 1998. - 302с.
- 5.Торунова В.И., Плохов С.В., Матасова И.Г., Михаленко М.Г. Извлечение ионов меди из промывных вод сернокислого меднения // Экология и промышленность России. - 1999. - № 5. - С. 35-37
- 6.Плохов С.В. Физико-химические закономерности редуцирования ионов тяжёлых металлов из низкоконцентрированных водных растворов электрохимических производств: дисс... докт. техн. наук. Н. Новгород, 2003. - 376с.
- 7.Пишин С.В., Бакаев В.В., Исаев В.В., Флёров В.Н., Гусев С.Н. Причины снижения работоспособности трилонатных растворов химического меднения // Защита металлов. - 1983. - Т. 19, Вып. 4. - С. 636-639.
- 8.Велиева Ю.В., Корнев Р.А., Плохов В.А., Плохов С.В. Влияние лигандов и восстановителя на электроосаждение металла из растворов химического меднения // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2010. - Т.53, №4. - С.81-83.
- 9.Галус З. Теоретические основы электрохимического анализа - М.: Мир, 1974. - 552с.
10. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия - М.: Высшая школа, 1965. - 509с.
11. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. Вращающийся дисковый электрод. М.: Наука, 1972. 344с.

Сведения об авторах

Плохов Сергей Владимирович, профессор, д.т.н., Нижегородский Технический университет им. Р.Е. Алексеева, Россия, 603950, Нижний Новгород, ул. К. Минина, 24, e-mail: ifxf@nntu.nnov.ru

Plohov Sergey Vladimirovich, Professor, Doctor of Technical Science, Nizny Novgorod State Technical University by name R.E. Alekseev, Russia, 603950, Nizny Novgorod, Minina 24, e-mail: ifxf@nntu.nnov.ru

Велиева Юнна Владимировна, аспирант, начальник лаборатории печатных плат, ФГУП «Нижегородский завод им. М.В. Фрунзе», Россия, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 174, e-mail: yunna74@mail.ru

Velieva Yunna Vladimirovna, postgraduate, head of PCB laboratory, FSUE

«Nizny Novgorod factory by name M. V. Frunze», Russia, 603950, Nizny Novgorod, Gagarin Avenue 174, e-mail: yunna74@mail.ru

Корнев Роман Алексеевич, к.х.н., начальник центральной заводской химико-технологической лаборатории, e-mail: himlab@nzif.ru

Kornev Roman Alekseevich, PhD, head of central chemical laboratory, e-mail: himlab@nzif.ru.

ГРАНИТ-М

**СОВРЕМЕННОЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

АВТОМАТИЗИРОВАННЫЕ АВТООПЕРАТОРНЫЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ
ОЧИСТНЫЕ СООРУЖЕНИЯ К НИМ
КОЛОКОЛЬНЫЕ И БАРАБАНЫЕ УСТАНОВКИ
ЗАПОРНАЯ АРМАТУРА И НАСОСЫ ДЛЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД
ЁМКОВОЕ 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, 4-88-98

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



УДК 621.793.6

Получение диффузионных покрытий никель-самарий методом бестокового переноса в расплаве LiCl-KCl-SmCl_2

Елькин О.В., Ковалевский А.В., Чебыкин В.В.

Ключевые слова: диффузионное насыщение; хлоридные расплавы; редкоземельные элементы; бестоковый перенос

Методами гравиметрии и ЭДС исследовано влияние температуры и времени процесса на удельное изменение массы (P) никелевых образцов при бестоковом диффузионном насыщении их самарием в солевых расплавах. Найдено, что лимитирующей стадией процесса является диффузия в твердой фазе. Выполнены химический, рентгенофазовый и микро-рентгеноспектральный анализы полученных диффузионных покрытий на никеле, при этом установлено, что в процессе диффузионного насыщения образуется однофазное покрытие состава SmNi_2 . Оценены значения коэффициентов реакционной диффузии для покрытия указанного состава. Изучена жаростойкость покрытий.

Creation of Nickel-Samarium Diffusion Coating by the Method of Current-less Transfer in the Melts

Elkin O.V., Kovalevski A.V., Chebykin V.V.

Key words: diffusion saturation, chloride melts, rare-earth elements, current-less transfer

Empirical relationships of specific mass change (P) of nickel specimens in the process of currentless diffusion solution by Samarium in salt melts at temperatures 673 to 837 K have been obtained. Solid-state diffusion was found to be a limiting stage. In the process saturation with samarium in an eutectic mixture of Li and K chlorides at 673, 773 and 873 K the potential of Ni electrode is close to that of samarium. An absence of sharp change in the slope of potential-time curves of Ni sample confirms the formation of uniphase coating in a surface layer. Chemical, X-ray and micro-X-ray spectral analysis have shown, that the coatings obtained correspond to SmNi_2 and have practically same composition with the limits of structural zones. Thermostability tests of Ni-Sm coatings have shown that initial oxidation rate is close to that of plain nickel, however, later thermal resistance increases considerably due to the formation of protective oxide film on the surface of specimens tested.

Введение

Уникальность свойств сплавов редкоземельных элементов (РЗЭ) с никелем, таких как сорбционная и каталитическая активность, магнитные характеристики, повышенная радиационная стойкость и жаростойкость [1–4], ставит перед исследователями задачу разработки доступной, недорогой технологии их получения. Одним из путей ее решения является получение поверхностных сплавов диффузионным насыщением никеля редкоземельными элементами при бестоковом переносе последних в солевых расплавах.

Процессы, протекающие в хлоридных расплавах при бестоковом переносе РЗЭ на более электроположительные металлы, рассмотрены авторами работ [5, 6]. К настоящему времени исследованы процессы диффузионного насыщения никеля лантаном, церием, празеодимом и неодимом [5], однако в литературе недостаточно сведений о бестоковом переносе самария на никель. Также в литературных источниках недостаточно сведений о влиянии на жаростойкость металлов и сплавов поверхностного легирования их редкоземельными элементами, что не позволяет судить о

целесообразности применения РЗЭ для диффузионного насыщения никеля или его сплавов, с целью повышения жаростойкости.

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния условий процесса (температуры и времени) на кинетические характеристики сплавообразования при бестоковом диффузионном насыщении никеля самарием в расплаве LiCl-KCl-SmCl_3 . Проведено также испытание образцов никеля, диффузионно насыщенных самарием в расплаве LiCl-KCl-SmCl_3 при различных условиях на жаростойкость в воздушной среде.

Экспериментальная часть

Методики приготовления электролита и проведения эксперимента изложены в работах [7, 8]. Для количественной характеристики сплавообразования использовали изменение массы никелевых образцов (P) или количество молей перенесенного РЗЭ (v) на единицу площади поверхности образцов в течение заданного времени. Температурный интервал исследований выбирали с учетом анализа диаграмм состояния системы никель-самарий [9] и данных предварительных опытов. Результаты опытов по определению зависимости P никелевых образцов от продолжительности насыщения их (τ) самарием при различных температурах приведены на рисунке 1. Зависимость P и v от τ аппроксимировали уравнениями вида:

$$P = k_m \tau^n, \quad (1)$$

$$v = k_v \tau^n, \quad (2)$$

где $k_m, \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}^n), k_v, \text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}^n)$ – константы скорости процесса; n – показатель степени.

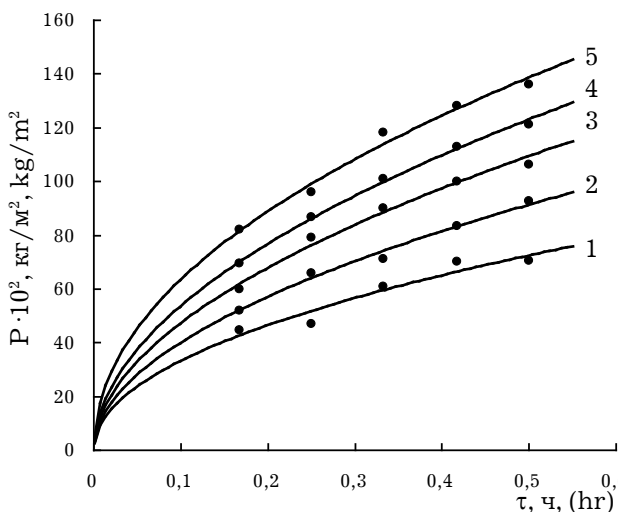


Рис. 1. Зависимость удельного привеса (P) никелевых образцов от времени насыщения (τ) самарием при температурах (К): 1. – 673; 2. – 723; 3. – 773; 4. – 823; 5. – 873.

Fig. 1. Effect of saturation time (τ) with samarium on the specific weight increase (P) of Ni specimen at temperature (K): 1. – 673; 2. – 723; 3. – 773; 4. – 823; 5. – 873

Рассеивание эмпирических значений относительно кривой (1) оценивали величиной относительной ошибки ($\Delta P/P_{\text{расч.}}$, %).

В табл. 1 приведены коэффициенты уравнений (1) и (2), вычисленные из экспериментальных данных о величине P , а также максимальные значения $\Delta P/P_{\text{расч.}}$ при исследованных температурах. Из табл. 1 видно, что для изученной системы значения показателя степени n близки к 0,5. Параболическая зависимость изменения удельной массы никелевых образцов от времени диффузионного насыщения их самарием в хлоридных расплавах свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия в твердой фазе [5, 6].

Следовательно, в исследованных режимах бестоковый перенос РЗЭ осуществляется со скоростью, обеспечивающей соблюдение условия, приведенного в [1]

$$\beta \gg D, \quad (3)$$

где β – коэффициент массопереноса в солевой среде; D – коэффициент диффузии в твердой фазе.

Строение и фазовый состав экспериментально полученных покрытий самарий-никель изучали методами металлографического, рентгенофазового, микрорентгеноспектрального и послонного химического анализов с использованием микроскопа МИМ-7, дифрактометра «ДРОН-3» и рентгеноспектрального анализатора «Сомебах». Результаты этих измерений приведены в табл. 2.

Анализ полученной информации позволяет сделать вывод, что в условиях эксперимента при диффузионном насыщении никеля самарием образуется слой, состоящий из одной структурной зоны, представляющий собой фазу Лавеса SmNi_2 , имеющей узкую область гомогенности [12].

Известно [11], что при гальванодиффузионном насыщении в потенциостатическом режиме и при бестоковом переносе диффузанта в солевых расплавах условия формирования однофазных диффузионных покрытий, содержащих интерметаллические соединения (ИМС) с узкой областью гомогенности, близки между собой. Для потенциостатического режима электролиза, обеспечивающего постоянство поверхностной концентрации диффузанта, справедливо выражение [11]:

$$i = n \cdot F \cdot \frac{N_1 \cdot \sqrt{\tilde{D}}}{V_c \cdot \sqrt{\pi \cdot \tau}} \quad (4)$$

где i – плотность тока, $\text{А}/\text{см}^2$; \tilde{D} – коэффициент реакционной диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$; τ – время, с; N_1 – мольная доля диффузанта; V_c – мольный объем сплава, $\text{см}^3/\text{моль}$; F, π константы.

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнений (1), (2)
Table 1. Coefficients in eqn. (1) and (2)

T, K	$k_m, \text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}^n)$ $\text{Kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr}^n)$	n	$k_v, \text{моль}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}^n)$ $\text{Mole}/(\text{m}^2 \cdot \text{hr}^n)$	$\Delta P/P_{\text{расч}}, \%$
673	1,01	0,48	6,77	7,8
723	1,28	0,51	8,95	3,6
773	1,56	0,52	10,49	4,7
823	1,76	0,51	11,73	2,2
873	1,96	0,50	13,13	8,6

Таблица 2. Строение и фазовый состав диффузионных слоев самарий-никель
Table 2. Structure and phase composition of diffusion layers of Sm-Ni

Условия диффузионного насыщения Conditions of diffusion saturation		$P, \text{кг}/\text{м}^2$; kg/m^2	Толщина, <i>мм</i> Thickness, μm	Содержание самария (химический анализ), масс. % Sm content (chemical analysis), mass. %	Фазовый состав зоны Zone phase composition
T, K	$\tau, \text{ч}$				
673	0,25	0,47	115	54,0	SmNi ₂
773	0,25	0,79	168	55,2	SmNi ₂

Предположим, что коэффициент реакционной диффузии в сравнительно толстом слое ИМС с узкой областью гомогенности постоянен. Поскольку в уравнении (4) переменными величинами являются только i и τ , представляется возможным оценить величину \tilde{D} для фазы SmNi₂. При этом полагается, что, полученный при бестоковом переносе диффузионный слой мог быть сформирован и при гальванодиффузионном насыщении в потенциостатическом режиме. Но тогда потребовалось бы затратить определенное количество электричества (Q):

$$Q = I\tau = n \cdot F \cdot m / M, \quad (5)$$

где I – ток электролиза; m – масса самария в ИМС SmNi₂, кг; M – молярная масса лантаноида, кг/моль.

Зная площадь поверхности образца (S) и, используя уравнение (5), можно получить выражение для плотности тока электролиза (i):

$$i = n \cdot F \cdot m / M \cdot \tau \cdot S \quad (6)$$

Заменив отношение m/S на величину P (удельное увеличение массы образца), и, подставив выражение (6) в уравнение (4), находим:

$$\tilde{D} = (P/M)^2 \cdot V_c^2 \cdot \pi / \tau \cdot N_1^2 \quad (7)$$

Молярный объем SmNi₂ рассчитывали по правилу аддитивности. Результаты расчета коэффициентов реакционной диффузии для ИМС SmNi₂ представлены в таблице 3. Там же приведены значения энергии активации реакционной диффузии (E_a) и предэкспоненциального множителя (D_0) уравнения:

$$\tilde{D} = \tilde{D}_0 \cdot \exp(-E_a/R \cdot T) \quad (8)$$

Полученные значения коэффициентов реакционной диффузии самария в ИМС близки к величинам, рассчитанным, исходя из плотности тока при формировании сплава SmNi₂ (при 723 K $D=2,23 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) по данным работы [13]. При измеримых температурах значения D , рассчитанные для SmNi₂, удовлетворительно согласуются с величинами этой характеристики, полученными в работе [6] для ИМС CeNi₂ и PrNi₂.

Для изучения кинетики бестокового переноса были проведены опыты по определению потенциалов никелевого образца при насыщении его самарием относительно свинцового электрода сравнения, градуированного по хлорному ($E = 1,837 - 5,4 \cdot 10^{-4} T$) [14]. Результаты опытов приведены на рис.2.

Процесс переноса достигает стационарного состояния, когда потенциал никелевого образца, диффузионно насыщенного самарием, становится постоянным. Постоянство потенциала говорит

Таблица 3. Параметры реакционной диффузии в ИМС SmNi₂
Table 3. Reaction diffusion parameters in SmNi₂

T, K	$D, \text{см}^2/\text{с}$ $\text{см}^3/\text{сек}$	$D_o, \text{см}^2/\text{с}$ $\text{см}^3/\text{сек}$	$E_a, \text{кДж/моль}$
673	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$30,29 \pm 0,02$
723	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$		
773	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$		
823	$(3,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$		
873	$(4,6 \pm 0,4) \cdot 10^{-7}$		

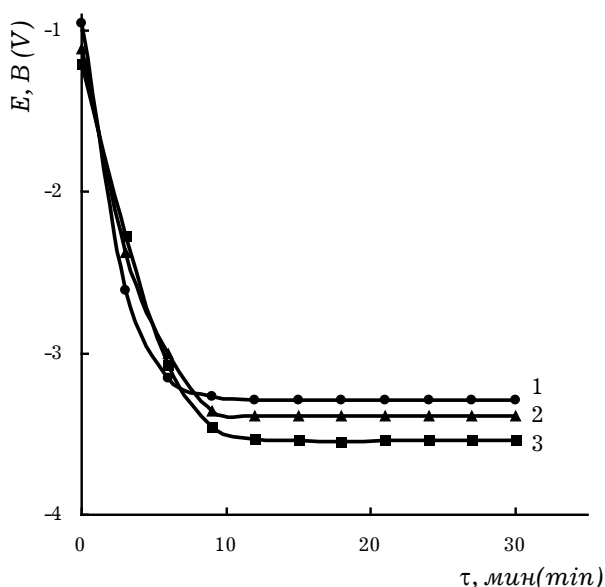


Рис.2. Изменение потенциала никелевого образца во времени при насыщении его самарием (К): 1. – 873; 2. – 773; 3. – 673.

Fig.2. Time changes of Ni specimen potential during the saturation with samarium (K): 1. – 873; 2. – 773; 3. – 673

о неизменности концентрации РЗЭ в поверхностном слое исследуемого образца. Отсутствие изломов на кривых говорит о том, что при диффузионном насыщении Ni самарием в данных условиях происходит формирование однофазного покрытия, состав которого, как показано выше, отвечает ИМС SmNi₂ (см. табл. 2).

С повышением температуры скорость насыщения увеличивается, а время достижения стационарного состояния уменьшается. Как показано в работе [5], с повышением температуры при прочих равных условиях, концентрация диффузанта на поверхности подложки уменьшается, хотя масса перенесенного металла увеличивается. Это можно объяснить тем, что скорость диффузии в металле с повышением температуры увеличивается более заметно, чем в расплавленной солевой среде.

Потенциалы полученных никель-самариевых сплавов при достижении стационарного состояния закономерно смещаются в положительную сторону с увеличением температуры.

Испытания на жаростойкость проводили при температуре 1073 К в режиме термоциклирования (13 теплосмен через один час) (рис. 3). Покрытые образцы испытывают заметное окисление только в первые четыре часа испытаний (кривые 1, 2). При дальнейшем увеличении времени испытаний скорость коррозии не превышает 1,6 мг/см² ч. В то же время как скорость коррозии непокрытого никеля (кривая 3) снижается менее существенно. Это объясняется формированием на поверхности покрытых самарием образцов оксидной пленки, которая оказывает защитное сопротивление циклическому высокотемпературному окислению [15].

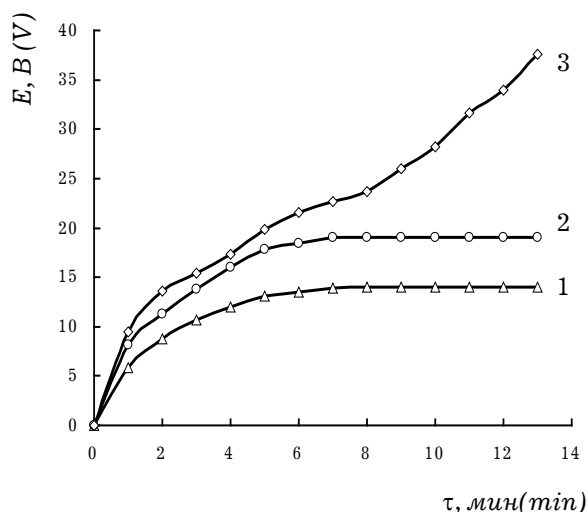


Рис. 3. Кинетические кривые окисления при 1073 К: 1. – Sm-Ni (T 673 К, τ 0,50 ч, P 0,71 кг/м²); 2. – Sm-Ni (T 773 К, τ 0,42 ч, P 1,01 кг/м²); 3. – непокрытый никель.

Fig.3. Kinetic oxidation curves at 1073 K: 1. – Sm-Ni (T 673 K, τ 0,50 hr, P 0,71 kg/m²); 2. – Sm-Ni (T 773 K, τ 0,42 hr, P 1,01 kg/m²); 3. – uncovered Ni

Испытания на жаростойкость самарийсодержащих покрытий при более низких температурах (873 и 973 К) не дали положительных результатов по улучшению изучаемой характеристики в сравнении с непокрытым металлом. Этот факт указывает на то, что оксидные пленки, обладающие защитными свойствами, образуются лишь при сравнительно высоких температурах. Таким образом, результаты испытаний указывают на целесообразность диффузионного насыщения никеля редкоземельными элементами с целью повышения их жаростойкости.

Список литературы

1. Кузнецов С.А. Электрохимия редкоземельных, редких металлов в солевых расплавах и синтез новых соединений и материалов функционального назначения на их основе // Тез. докл., XIV Всероссийская конференция по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. – Екатеринбург – 2007. – т. I. – С. 110.
2. Вербецкий В.Н. Синтез гидрида на основе интерметаллического соединения YbNi₂ / В.Н. Вербецкий, Ю.А. Великородный, С.В. Луцкина // Вестник Московского университета, серия 2 Химия – 2002. – т. 43, № 1. – С. 58-60.
3. Ажажа В.М. Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины / В.М. Ажажа, Б.В. Борц, А.В. Ванжа, Н.Д. Рыбальченко, Э.П. Шевякова // Вопросы атомной науки и техники – 2008. – №1. – С. 195-201.
4. Миначев Х.М. Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах. / Х.М. Миначев, В.В. Харламов – М.: Наука. – 1990. – 149 с.
5. Илющенко Н.Г. Взаимодействие металлов в ионных расплавах \ Н.Г. Илющенко, А.И. Анфиногенов, Н.И.Шуров – М.: Наука – 1991. – 176 с.
6. Сорока В.В. Сплавообразование при бесстоковом переносе редкоземельных металлов на никелевую подложку в хлоридных расплавах / В.В. Со-рока, А.В. Ковалевский, Н.Г. Илющенко // Расплавы – 1992. – в. 6. – С. 38-43.
7. Крестов Г.А. Новый метод получения безводных хлоридов РЗЭ / Г.А. Крестов, В.А. Кобенин, С.В. Семеновский // Изв. вузов Химия и химическая технология. – 1971. – т.14, № 3. – С. 462-464.
8. Илющенко Н.Г. Сплавообразование при диффузионном насыщении никеля иттрием в хлоридных расплавах / Н.Г. Илющенко, Л.П. Клевцов, А.В. Ковалевский, В.В. Сорока // Изв. вузов, Цветная металлургия. – 1986. – № 3. – С. 121-123.
9. Диаграммы состояния двойных металлических систем (справочное издание) / под ред. Н.П. Лякишева – М: Машиностроение, 2001, т.3, кн. 1, 872 с.
10. Барабошкин А.Н. Об условиях получения гладких диффузионных покрытий бестоковым переносом и электроосаждением // В сб: Высокотемпературная электрохимия: Кинетика – Свердловск. – 1986. – С. 36-41.
11. Андреев Ю.Я. Кинетика сплавообразования на твердом катоде при получении диффузионных покрытий в потенциостатическом режиме электролиза из расплавленных солей / Ю.Я. Андреев, В.С. Янин, И.С. Кордунский // В сб: Получение металлических покрытий из расплавленных солей – Свердловск. – 1982. – С. 41-42.
12. Гшнейдер К.А. Сплавы редкоземельных металлов – М: Мир. – 1965. – 427 с.
13. Takahisa I. Electrochemical formation of Sm-Ni alloy films in molten LiCl-KCl-SmCl₃ system / I. Takahisa, N. Tashiyuki, I. Yashico // Electrochimica Acta. – 2001. – 46. – P. 2537-2544.
14. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. – М.: Наука. – 1973. – 247 с.
15. Андреев Ю.Я., Кобзева Н.П., Исаев Н.И. Повышение жаростойкости никеля и его сплавов гальванодиффузионным насыщением лантаном и неодимом из солевого расплава / Ю.Я. Андреев, Н.П. Кобзева, Н.И. Исаев // Защита металлов. – 1984. – т. 20, № 6. – С. 957-959.

Ковалевский Александр Васильевич, д.т.н., профессор, зав.кафедрой общей химии ВятГУ; Россия, 610000, г.Киров, ул.Московская, 36; тел. (8332) 64-02-97; e-mail: avk526@rambler.ru

Kovalevskii A.V., professor, Head of Department, Vyatka State University, Russia, Kirov, Moskovskaya str., tel.(8332) 64-02-97; e-mail: avk526@rambler.ru

Елькин Олег Валентинович, старший преподаватель, тел. (8332) 64-02-97; (8332) 63-18-58; e-mail: yov8@rambler.ru

Elkin O.V., lecturer, tel.: (8332) 64-02-97; (8332) 63-18-58; e-mail: yov8@rambler.ru

Чебыкин Виталий Васильевич, зав.лабораторией сплавов, Институт высокотемпературной электрохимии Уро РАН, Россия, г. Екатеринбург, 620219, ГСП-146, ул.Софьи Ковалевской, 22; тел. (343) 362-35-42; 341-35-20; e-mail: V.Chebykin@ihfe.uran.ru

Chebykin V.V. Head of Laboratory, Institute of Hight-Temperature Electrochemistry, Russia, 620219, Ekaterinburg, S.Kovalevskoi Str., 22; tel.: тел. (343) 362-35-42; 341-35-20; e-mail: V.Chebykin@ihfe.uran.ru

**ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ЛИНИИ и
УСТАНОВКИ ОЧИСТКИ СТОКОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ-
проектирование, изготовление и монтаж "под ключ"**

В течение последних 30 лет фирма ASMEGA S.p.A, один из ведущих европейских производителей гальванического оборудования поставляет следующие виды продукции:

Гальванические линии:

- ручные и полуавтоматические линии,
- автоматические барабанные линии,
- автоматические линии подвешного типа,
- установки карусельного типа (простые, сдвоенные или строенные линии),
- автоматические линии для обработки печатных плат,
- автоматические линии для металлизации и гальванической обработки пластмасс,
- специальные линии для аэрокосмической промышленности,
- линии для твердого хромирования и твердого анодирования алюминия,
- высокопроизводительные барабанные линии PLATEXPRESS для хромирования, никелирования, цинкования, меднения, нанесения покрытий из благородных металлов, нанесения покрытий из благородных металлов, нанесения многослойный металлических покрытий на металлы, в т.ч. и титан, и пластмассы, для анодирования изделий из алюминия


Линии и установки для обезжиривания и очистки деталей перед последующей технологической обработкой:

-сваркой, окрашиванием, механообработкой в машиностроении и т.п.,

Установки для очистки стоков гальванических производств:

- реагентным методом;
- ионообменным методом;
- методом «обратного осмоса» и т.д.,

Материалы, агрегаты и запасные части для гальванических линий и установок очистки стоков гальванических производств - качественные пластикат для футеровки ванн, выпрямители, системы вытяжки, автооператоры, системы автоматизации, ионообменные смолы и т.д.

ASMEGA S.p.A Падова - Италия http://www.asmega@asmega.com	Официальный Представитель Asmega в РФ КОВИНТРЕЙД МОСКВА тел.(495)363-43-80, факс (495)363-43-81 e-mail: info@kovintrade.ru http://www.kovintrade.ru
	KOVINTRADE D.D.

УДК 621.793: 541.431.49

Влияние наводороживания на пластичность поверхностного слоя гальванического цинкового покрытия на стали 70

Криштал М. М., Еремичев А.А., Караванова А.А., Ибатуллин И.Д.

Ключевые слова: гальваническое цинкование; наводороживание; термическое обезводороживание; склерометрия; механические испытания; структурно-химическое состояние; пластичность покрытия

Представлены результаты измерений содержания водорода, механических испытаний и склерометрических исследований для оценки влияния процессов наводороживания и термического обезводороживания на пластичность поверхностного слоя гальванического цинкового покрытия на стали 70. Предложен механизм повышения пластичности покрытия при обезводороживании.

Effect of Hydrogen on the Ductility of Zinc Coating on Steel-70

Krishtal M. M., Eremichev A. A., Karavanova A. A., Ibatullin I. D.

Key words: zinc coating, hydrogen absorption, heat treatment, sclerometric investigations

The results of the measurements of hydrogen content, mechanical tests and sclerometric investigations for the evaluation of the effects of hydrogen absorption and removal of absorbed hydrogen by heat treatment on the ductility of upper layer of zinc coating on steel-70 are given. It was shown that zinc plating from the zincate bath with brighteners leads to a considerable hydrogen absorption and the heat treatment after plating under certain condition allows to remove up to 53% of absorbed hydrogen and to restore up to 96% of initial values of mechanical characteristics (Table). Heat treatment allows to decrease microhardness and increase the ductility of the coating. The removal of hydrogen is accompanied by a decrease in the activation energy of plastic deformation of zinc coatings down to 20% (Table). A mechanism of increasing ductility during the desorption of hydrogen is proposed, according to which hydrogen-containing pores are formed in the deposit in the course of plating. Atomic hydrogen which can

diffuse in the coating is moving towards pores, forms molecules there. It leads to increasing pressure in the pores, which results in the increasing residual stress in the coating. During heating hydrogen pressure in the pores is decreasing due to the vacancies migration to pores from zinc grains, opening and unifying of pores, sublimation and degasation of the coating. Relaxation of inner stress and reducing hardening effect lead to higher ductility and to the ability to accumulate defects caused by plastic deformation. The activation energy for the coating destruction is reducing after the heat treatment. Fig.1 demonstrates the coating structure before (a) and after (b) the heat treatment. Initially the pores are small and are located mainly in the coating close to the steel base. After the treatment they become larger and their location shifts towards the surface of the coating. The profilograms of coating surface scratches given in Figs. 2 & 3 show that after the treatment their depth has increased by 1.7-2.8 microns.

Введение

Известно, что процесс гальванического цинкования стальных деталей сопровождается наводороживанием стальной основы и осаждаемого покрытия [1]. Это может приводить к охрупчиванию покрытых стальных деталей, что в условиях

эксплуатационных нагрузок может привести к их разрушению, а также к растрескиванию и потере защитных свойств покрытия. Регламентируемые стандартные технологии нанесения цинковых покрытий [2] предусматривают различные варианты финишной обезводороживающей термооб-

работки деталей с покрытиями, производящейся в воздушной среде при температурах 190-200°C в течение 2-3 и более часов. На практике указанные режимы обезводороживания могут в значительной мере изменяться в зависимости от марки стали и ее прочностных характеристик, от толщины и структуры покрытия, природы и энергии связи металла с водородом, химического состава электролита, режимов электролиза и других факторов. После обезводороживания снижается эффект водородной хрупкости стали и ее прочностные характеристики частично восстанавливаются.

В настоящее время существует множество методов определения водорода в металлах [3], включая методы вакуумной экстракции, внутреннего трения, электрохимические методы и др. Однако часто практически более важной задачей является не столько определение точного содержания водорода в металле, сколько интегральная оценка запаса пластичности материала, определяющего его долговечность в условиях внешних нагрузок.

Очевидно, что обезводороживание стали сопровождается изменением содержания водорода и в цинковом покрытии благодаря его диффузии как внутрь основы, так и в атмосферу [1]. При этом концентрации диффузионно-подвижного водорода в стали и в покрытии выравниваются и затем стремятся к уменьшению. Критерием эффективности обезводороживания стали является восстановление ее механических свойств (например, максимального значения усилия и прогиба до разрушения при испытаниях на трехточечный изгиб) [4]. Следует предположить, что пластические свойства самого цинкового покрытия также будут изменяться в зависимости от режимов обезводороживания стальной основы.

В данной статье приводится описание и показаны возможности склерометрического метода оценки энергетической характеристики пластичности цинковых покрытий – энергии активации пластической деформации, а также показана взаимосвязь данной характеристики со структурно-химическим состоянием материала покрытия и эффективностью обезводороживания.

**Физические основы метода
склерометрической оценки
водородной повреждаемости
покрытия**

Суть метода склерометрической оценки водородной повреждаемости покрытия сводится к количественному определению изменения внутренней энергии материала, возникшего в результате искажения структуры (смещения атомов из узлов кристаллической решетки под действием проникающего в межзельное пространство атомов водорода), скопления атомарного водорода и

его молизации с возникновением избыточного давления в дефектах покрытия, фазовых изменений и др. эффектов. Скопление водорода в молекулярном состоянии можно интерпретировать как процесс накопления дефектов кристаллической решетки и структуры покрытия. При этом каждый дефект (упругое искажение кристаллической решетки) в энергетическом фазовом пространстве может рассматриваться как физический носитель кванта запасенной энергии. Таким образом, накопление атомарного или молекулярного водорода в покрытии неизбежно сопровождается аккумулялированием внутренней энергии, в том числе и в его поверхностном слое. С позиции структурно-энергетической теории прочности твердых тел по достижению накопленной внутренней энергии критической величины – энергии активации разрушения – происходит исчерпание запаса пластичности и хрупкое разрушение материала (растрескивание, выкрашивание и др.). Обезводороживающая термообработка, напротив, приводит к снижению уровня упругих искажений кристаллической решетки в результате выхода водорода и изменения структуры, следовательно, к уменьшению внутренней энергии материала покрытия, повышению запаса его пластичности. Поэтому после нанесения гальванических покрытий и после обезводороживания важно отслеживать энергетическое состояние материала поверхностного слоя.

Для склерометрической оценки изменения внутренней энергии в металле поверхностного слоя в работе предложено использовать энергетическую характеристику его пластичности – энергию активации пластической деформации, – имеющую смысл энергии, затрачиваемой на пластическое оттеснение одного моля вещества поверхностного слоя. При этом разница данной величины для металла в термообработанном (обезводороженном) и критическом (наводороженном) состояниях даст энергетическое выражение полного запаса пластичности данного металла и будет характеризовать остаточный ресурс металла, в частности поверхностного слоя цинкового покрытия.

Для экспериментальной оценки энергии активации пластической деформации поверхностных слоев может использоваться модернизированный микротвердомер Виккерса ПМТ-3 и методика, изложенная в работе [5], состоящая из следующих этапов. На столике микротвердомера фиксируют образец с покрытием. Затем на покрытие опускают статически нагруженный индентор (алмазная пирамида) и, смещая столик с образцом относительно индентора, производят пластическое оттеснение материала поверхностного слоя в режиме однопроходного и двухпроходного пропахивания. В процессе царапания с помощью

тензометрического преобразователя определяют касательную силу F_{τ} (Н), действующую на индентор. Далее, поворотом столика деформированный участок поверхности образца размещают под окуляром микроскопа и измеряют в микрометрах ширину однопроходной D_1 и двухпроходной D_2 царапин. Энергию активации пластической деформации рассчитывают по формуле

$$u_o = 14,286 \cdot V_m \cdot F_{\tau} / (D_2^2 - D_1^2) \text{ (кДж/моль)}$$

где V_m - молярный объем материала покрытия, $\text{мм}^3/\text{моль}$.

Описанный склерометрический метод оценки водородной повреждаемости в тонких поверхностных слоях является структурно-чувствительным и позволяет интегрально учесть основные эффекты, производимые сорбированным водородом, влияющие на пластические свойства металла. Достоинствами данного метода являются простота, экспрессный и неразрушающий характер исследований, хорошая воспроизводимость результатов независимо от плотности распределения водорода по толщине покрытия, возможность изучения пластических свойства металла покрытия на различной глубине от поверхности при помощи варьирования нормальной нагрузки на индентор. Однако следует подчеркнуть, что проведенные исследования с использованием описанного склерометрического метода носили поисково-прикладной характер, и на данном этапе не ставилось задачи изучения возможного влияния фазовых превращений цинка в покрытии при термообработке на его пластичность.

Исследование влияния наводороживания на пластичность цинковых покрытий.

Методы исследований

Для анализа влияния наводороживания при электролитическом цинковании на параметры повреждаемости поверхностного слоя покрытия проведены склерометрические исследования плоских образцов из стали 70 толщиной 2,5 мм в различных состояниях:

- а) образец без покрытия;
- б) после цинкования в щелочном электролите;
- в) после цинкования и термообработки с целью обезводороживания ($190 \pm 10^\circ\text{C}$ и выдержкой в печи в атмосфере воздуха в течение 10 часов);
- г) после цинкования и термообработки ($250 \pm 10^\circ\text{C}$, 10 часов).

Гальваническое цинкование образцов производилось в щелочном электролите (NaOH 110-120 г/л, Zn(мет) 10-12 г/л; блескообразователь НТЦ-Р 8-10 г/л) при плотности тока 5 А/дм² с последу-

ющим бесцветным хромированием. Толщина полученного покрытия составляла 10-15 мкм. Определение суммарного содержания водорода в образцах выполнялось в ИЦ «Металлтест» ФГУП ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина (г. Москва) методом восстановительного плавления на анализаторе водорода RH-402 («LECO») согласно ГОСТ 17745-90.

Склерометрические исследования производились в СамГТУ (г. Самара) на базе модернизированного микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке на индентор 50 и 200 гс со скоростью царапания 200 мкм/с. Энергию активации определяли по вышеописанному методу [5].

Механические испытания плоских образцов размером 5x20x120 мм без покрытия, с покрытием, до и после обезводороживания, проводили по схеме трехточечного изгиба с базовым расстоянием между опорами 66 мм, на разрывной машине 1231У-10 при малой скорости перемещения центральной опоры 0,05 мм/мин (начальная скорость деформирования $2,88 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$). Значение начальной скорости деформирования образцов выбирали с целью проявления эффекта водородной хрупкости стали, который, как известно, обнаруживается при низких скоростях, в диапазоне $10^{-6} \dots 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ [4]. Испытание прекращали после прохождения макротрещины через всю ширину образца. Определяли максимальные значения усилия (Н) и прогиба (мм), соответствующие разрушению образцов.

Металлографические исследования образцов после разрушения проводили на сканирующем электронном микроскопе LEO 1455 VP (CARL ZEISS, Германия) с рентгеновским энергетическим спектрометром INCA Energy-300.

Результаты исследования и их обсуждение

Содержание водорода, результаты склерометрических исследований и механических испытаний приведены в табл.1.

Из таблицы видно, что электролитическое цинкование приводит к существенному наводороживанию, а последующая термообработка по выбранному режиму к частичному обезводороживанию – до 53 % массовой доли водорода и к восстановлению до 96% от изначальных значений максимального усилия и прогиба до разрушения образцов.

Несмотря на то, что методом восстановительного плавления определялось суммарное содержание водорода в основе и покрытии, на основании данных о восстановлении механических свойств образцов можно утверждать, что водород из стальной основы после термообработки частично вышел, тем самым снизив эффект проявления водородной хрупкости. При этом стандартные измерения

микротвердости покрытия показали повышение его пластичности после отжига. По характеру снижения микротвердости и энергии активации разрушения покрытия, результатам механических испытаний (табл.1), следует предположить, что существует корреляционная связь между эффективностью процесса обезводороживания стальной основы и структурно-химическим состоянием покрытия до и после обезводороживания, выраженном в изменении его пластических свойств.

Как было отмечено выше, энергетический параметр повреждаемости поверхностного слоя покрытия – энергия активации разрушения материала – характеризует способность покрытия к накоплению дефектов при пластической деформации, то есть его пластические свойства [5]. Эффект снижения энергии активации и увеличение пластичности покрытия, можно объяснить следующим образом. В процессе электролитического цинкования одновременно с абсорбцией водорода стальной основой, происходит его поглощение и покрытием. При этом образуются и формируются водородсодержащие поры в покрытии [6]. Как в процессе электроосаждения, так и в условиях естественного старения, происходит сток диффузионно-подвижного атомарного водорода и его моли-

зация в сформировавшихся порах покрытия (в так называемых «ловушках»). Это приводит к повышению уровня внутренних остаточных напряжений в покрытии из-за избыточного давления внутри пор и к значительному повышению наклепа материала покрытия по известному механизму [7]. При нагреве давление внутри пор повышается, но повышается и пластичность цинкового покрытия, что в значительной мере снижает энергетические затраты для его реструктуризации. Так как любая система стремится к равновесному состоянию, в покрытии за счет миграции вакансий из объема зерен цинка в поры, дилатации пор, их слияния, выхода и раскрытия их на поверхности [6], сублимации покрытия, дегазации – внутреннее давление в порах снижается.

На рис. 1 видно, что до термообработки водородсодержащие поры в покрытии относительно мелкие и находятся преимущественно в слое, прилегающем к стали. После отжига происходит увеличение размеров пор и их рассредоточение именно ближе к поверхности покрытия, причем часть их увеличивается за счет совместного слияния в сторону выхода водорода из покрытия.

При нагреве происходит частичная релаксация внутренних остаточных напряжений и снижение наклепа материала покрытия, повышается

Табл. 1.

Образец Specimen	Содержание водорода, массовая доля, ppm Hydrogen Content, ppm by mass	Микротвёрдость, кгс/мм ² Microhardness, kgc/mm ²	Энергия активации при нагрузке на индентор 50 гс, кДж/моль Activation Energy at Indentor Load 50 gс, kDg/mol	Энергия активации при нагрузке на индентор 200 гс, кДж/моль Activation Energy at Indentor Load 50 gс, kDg/mol	Результаты механических испытаний на трёхточечный изгиб Results of mechanical tests using three-points bent	
					P _{max} , Н	Δ, мм
Без покрытия Without coating	1,5	-	-	-	3780	15,68
После цинкования After alkaline zinc plating	10,3	111	46,0	53,9	3327	5,56
После цинкования и термообработки 190± 10°C x 10 ч After zinc plating and thermal treatment 10 hr at 190± 10°C	7,5	108	38,1	43,1	3620	13,99
После цинкования и термообработки 250± 10°C x 10 ч After zinc plating and thermal treatment 10 hr at 250± 10°C	5,5	89	37,5	41,7	3758	15,13

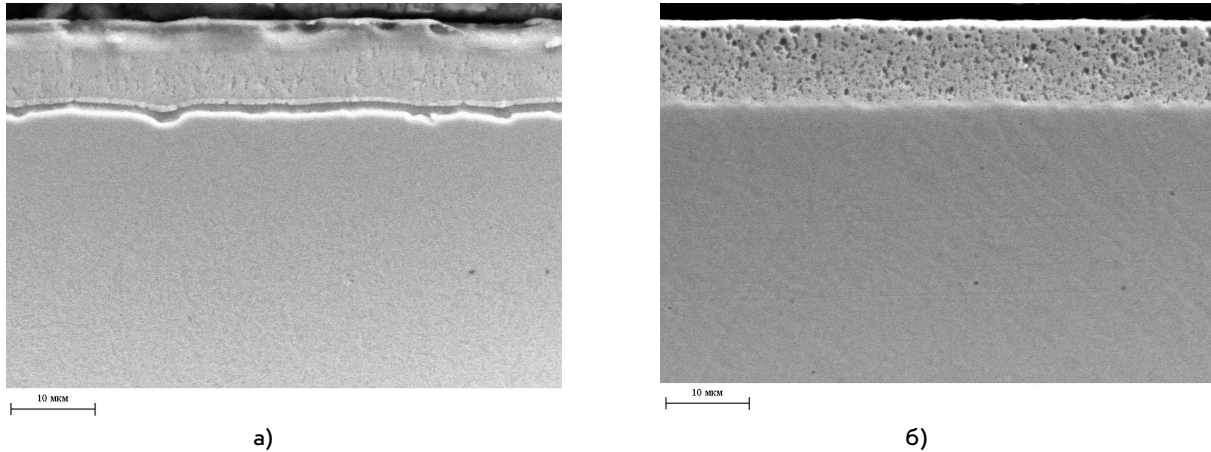


Рис. 1. Структура цинкового покрытия на стали 70 до (а) и после (б) обезводородживания.
Fig.1. Structure of zinc coating on steel-70 prior (a) and after (б) the normal of hydrogen

его пластичность и способность накапливать им дефекты при пластическом деформировании. Соответственно, снижается энергия активации разрушения покрытия.

В свою очередь, изменение пластичности покрытия после термообработки образцов хорошо иллюстрируется глубиной царапин (мкм), показанных на профилограммах, на рис. 2, 3.

На рис. 2, 3 видно, что при одинаковой статической нагрузке на индентор, глубина царапин в цинковом покрытии термообработанного образца увеличилась на $1,7 \div 2,8$ мкм, при этом энергия активации разрушения покрытия по данным табл.1 снизилась на 20 %.

Таким образом, по результатам проведенных исследований выявлена корреляция между

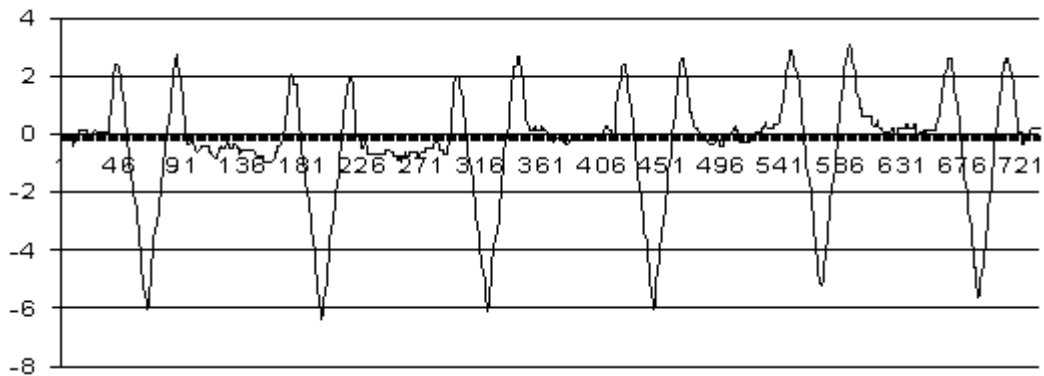


Рис. 2. Профилограмма царапин на образце с покрытием без термообработки при нагрузке на индентор 200 гс.
Fig.2. Profilogram of scretokes on the specimen with the coating without thermal treatment (the indenter load 200 g)

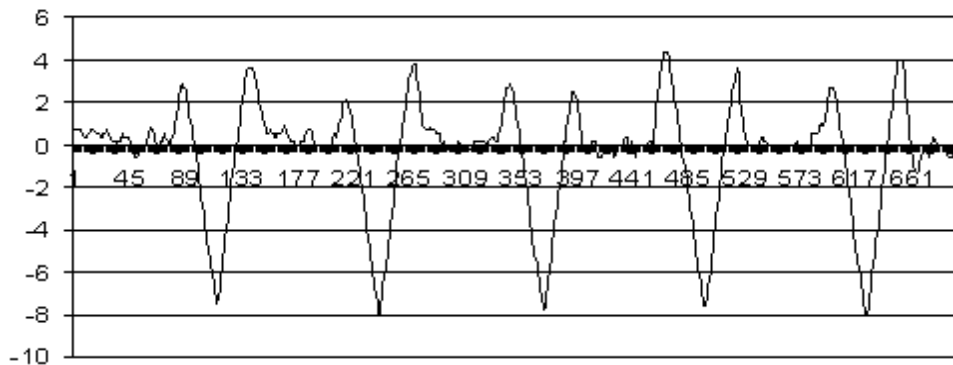


Рис. 3. Профилограмма царапин на образце после цинкования и термообработки 190 ± 10 °С x10 ч при нагрузке на индентор 200 гс
Fig.2. Profilogram of scretokes on the specimen with the coating aftert thermal treatment (the indenter load 200 g)

повышением пластических свойств гальванического цинкового покрытия и его структурно-химическим состоянием после термического обезводороживания, причем высказано предположение, что изменение пластичности покрытия может служить косвенным показателем эффективности обезводороживания стальной основы.

Выводы

1. Наводороживание цинкового покрытия в процессе его гальванического нанесения приводит к накоплению внутренней энергии материала покрытия, что проявляется высокими значениями энергии активации пластической деформации свеженанесенных покрытий.

2. Показано, что термическое обезводороживание позволяет снизить микротвердость и повысить пластичность цинкового покрытия. При этом обезводороживание сопровождается снижением энергии активации пластической деформации цинковых покрытий до 20 %.

3. Полученные результаты указывают на возможность разработки и применения склерометрического экспресс-метода контроля степени наводороживания (обезводороживания) деталей из высокопрочных сталей с цинковым покрытием.

Список литературы

1. Кудрявцев В.Н. Журнал «ВХО им. Д.И. Менделеева». – 1988. – 3. – С. 289–296.
2. ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.
3. Гаврилова Н.В., Шалимов Ю.Н., Харченко Е.Л. Перспективы использования водорода в энергетике // Электротехнические комплексы и системы управления, 2008. – № 1. – С. 60–65.
4. Криштал М.М., Ясников И.С., Еремичев А.А., Караванова А.А. Эффект обратимости структуры и свойств при наводороживании углеродистой стали и механизм влияния водорода на формирование гальваноцинкового покрытия // Металловедение и термическая обработка металлов. 2007. – № 10. – С. 36–42.
5. Ибатуллин И.Д. Кинетика усталостной повреждаемости и разрушения поверхностных слоев // монография / И.Д. Ибатуллин – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2008. – 387 с.: ил.
6. Криштал М.М., Ясников И.С., Еремичев А.А., Караванова А.А. Влияние водорода на структуру и свойства гальваноцинкового

покрытия // Гальванотехника и обработка поверхности. 2008. – № 4. – С. 30–35.

7. Шаповалов В.И. Влияние водорода на структуру и свойства железоуглеродистых сплавов. М.: Металлургия, 1982. 232 с.

*Работа выполнена при поддержке гранта
РФФИ 07-02-96613-р_поволжье_а.
Авторы благодарят В.В. Окулова за
интерес к работе и ценные замечания*

Сведения об авторах

Криштал Михаил Михайлович, д.ф.м.н. ректор. «Тольяттинский государственный университет». 445667, Самарская область, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14; тел/факс – (8482)280125; e-mail: krishtal@tlttsu.ru.

Krishtal Mikhail Mikhaylovich. Doctor of Sciences (Physics and Mathematics). Rector. Togliatti State University. 14, Belorusskaya str., Togliatti, Samara region, Russia, 445667. phone/fax: (8482)280125; e-mail: krishtal@tlttsu.ru.

Еремичев Анатолий Алексеевич. доцент., к.т.н., директор, Испытательный центр. тел. – (8482)539550, e-mail: Eremichev@tlttsu.ru.

Eremichev Anatoly Alexeevitch. Associate Professor, Director, Research Center. Phone: (8482)539550, e-mail: Eremichev@tlttsu.ru.

Караванова Анастасия Анатольевна. заместитель директора, Испытательный центр тел/факс – (8482)539550, (8482)556454, e-mail: Eremichev@tlttsu.ru. email – TCoffice@tlttsu.ru.

Karavanova Anastasia Anatolievna. Vice Director, Research Center. Phone: (8482)539572, phone/fax: (8482)556454. e-mail: TCoffice@tlttsu.ru.

Ибатуллин Ильдар Дугласович, доцент., к.т.н., «Самарский государственный технический университет». 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244; тел. – (846) 2709834, e-mail: tribo@rambler.ru.

Ibatullin Ildar Douglasovich. Associate Professor, Samara State Technical University. 244, Molodogvardeyskaya str., Samara, Russia, 443100. phone (846) 2709834, e-mail: tribo@rambler.ru.

УДК 621.357.9

Регенерация меди из ванны улавливания после меднения из сернокислого электролита

Виноградова А.В., Кладити С.Ю., Кудрявцев В.Н., Виноградов С.С.

Ключевые слова: эффективность работы ванны улавливания, регенерация меди, электролиз промывной воды, выход по току, поляризационные кривые, электропроводность раствора, напряжение на ванне, стоимость меди

Определена эффективность работы ванн улавливания. Исследовано электролитическое осаждение меди из загрязнённой воды ванн улавливания. Приведены экспериментальные результаты исследования изменений выхода по току, электропроводности растворов и кинетики электроосаждения меди при уменьшении концентрации ионов меди в половину разбавленном электролите меднения.

Показаны возможность практической реализации регенерации меди и её экономическая целесообразность.

Recuperation of Copper from the Reclaim Tank after Copper Sulfate Plating

Vinogradova A.V., Kladity S.Yu., Kudryavtsev V.N., Vinogradov S.S.

Key words: efficiency of reclaim tank, copper recuperation, current efficiency, polarization curves, conductivity of solution

It is not possible to evaluate the efficiency of the operation of the reclaim tank with and without periodic replacement of water on the basis of the results of the analysis of water (Fig.1). Actually it can be calculated using eq. (4) for a case, corresponding to 50%-ig concentration of contaminants with respect to a plating rank ($c_y = 0,5 \cdot c_o$). This calculation gives the efficiency equal to $\alpha = 72,15 \%$. For other values of the replacement frequency the efficiency can be calculated from eq. 4 or from data in Fig.2. It was found that the efficiency does not depend on the tank volume, solution composition, the output, drag-out, and is close to 72%, if the water in the reclaim tank is replaced, when the concentration in it reaches 50% of that in the process solution. In order to work out the process of direct electrolysis polar-

ization curves (Fig.3), current efficiency (Fig.4) conductivity data (Fig.5) and cell voltage (Fig.6) were determined for gradually decreasing concentrations of cupric ions. The concentrations of other species were taken as contacts equal to those in the plating tank divided by 2. Such 500 ml solution was electrolyzed using corrugated Cu cathode 4 dm² at 0,2 A/dm² and volume c.d. 1,6 A/l, when the limiting c.d. was below 0,3-0,5 A/dm² the cathode c.d. was lowered to 0.1 A/dm². Platinized titanium plates were used as insoluble anodes. The electrolyses was performed both with and without agitation. Experimental data obtained demonstrate high economic efficiency of copper recuperation from the reclaim tank after copper plating, using electrolysis with corrugated cathode.

Для сокращения неоправданных потерь цветных металлов и уменьшения экологической опасности стоков после технологических ванн и перед проточными ваннами промывки устанавливают ванны улавливания. В процессе работы

в ванне улавливания повышается концентрация компонентов технологических растворов. При достижении в ней половинной концентрации компонентов технологического раствора ($0,5c_o$) промывную воду из ванны улавливания сливают на

переработку. В освободившуюся ванну улавливания заливают чистую воду. На рис.1 показано изменение загрязнённости промывной воды в ванне улавливания при периодической смене воды (кр.2) и без смены воды (кр.1). Из рис.1 видно, что при периодической смене загрязнённой воды изменение концентрации компонентов в ванне улавливания имеет пилообразный вид. Следовательно, объём выноса компонентов раствора в проточную ванну промывки и в цеховые стоки не постоянен. В этих условиях по данным о снижении загрязнённости сточных вод трудно судить об эффективности работы ванны улавливания.

Рассчитаем эффективность работы ванны улавливания за один цикл её использования: от заполнения уловителя чистой водой до момента слива загрязнённой воды. Сначала определим эффективность работы ванны улавливания (степень улавливания α) как отношение массы задержанных в ванне улавливания веществ к общей массе веществ, вынесенных из технологической ванны за время одного цикла её работы:

$$\alpha = c_y \cdot V_y / q \cdot F \cdot c_o \cdot \tau \quad (1)$$

где α – эффективность работы ванны улавливания, %; c_y – конечная концентрация веществ

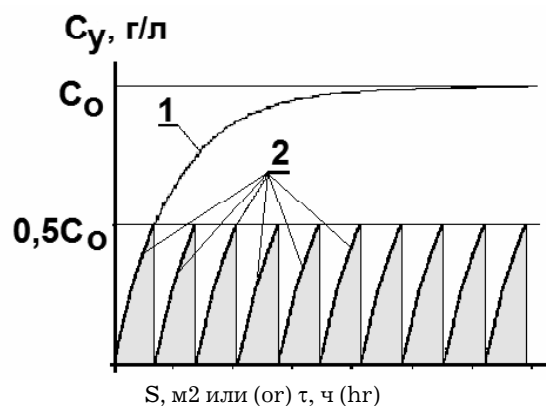


Рис.1. Изменение концентрации компонентов технологического раствора в ванне улавливания (c_y , г/л) в зависимости от площади обработанных деталей (S , м²) или времени работы ванны улавливания (τ): 1 – без смены в ней воды; 2 – при периодической смене загрязнённой воды; c_o – концентрация компонентов в технологическом растворе.

Fig.1. Changing of concentration (C_y , g/l) of components of working solution in the reclaim tank depend on surface area covered details (S , m²) or working time of reclaim tank (τ): 1.- without renewed water in the tank; 2.- with periodical renewal contaminated water; c_o – concentration of metal ions in the plating solution

в ванне улавливания, г/л; V_y – объём ванны улавливания, л; q – удельный унос раствора поверхностью деталей, л/м²; F – производительность линии (ванны), м²/ч; c_o – концентрация веществ в технологической ванне, г/л; τ – продолжительность одного цикла работы ванны улавливания, ч.

Для расчёта эффективности работы ванны улавливания по формуле 1 необходимо определить продолжительность одного цикла работы ванны улавливания.

В работе [1] приводится формула расчёта площади поверхности деталей, после обработки которых воду в ванне улавливания необходимо заменить (S_{cm}):

$$S_{cm} = \ln[(c_o / (c_o - c_y))] \cdot V_y / q \quad (2)$$

Зная эту площадь (S_{cm}), легко рассчитать продолжительность одного цикла работы ванны улавливания (τ):

$$\tau = S_{cm} / F = \ln[(c_o / (c_o - c_y))] \cdot V_y / q \cdot F \quad (3)$$

Подставив в формулу 1 вместо τ правую часть формулы 3, получаем окончательный вид формулы расчёта эффективности работы ванны улавливания:

$$\alpha = \{c_y / c_o \cdot \ln[(c_o / (c_o - c_y))]\} \cdot 100(\%) \quad (4)$$

При смене воды в ванне улавливания по достижении в ней половинной концентрации компонентов в технологической ванне ($c_y = 0,5 \cdot c_o$) формула (4) принимает окончательный и однозначный вид:

$$\alpha = 72,15 \% \quad (5)$$

Следовательно, эффективность работы ванны улавливания не зависит от её объёма, концентрации компонентов технологического раствора, производительности гальванической линии, величины уноса раствора поверхностью деталей и при смене воды в ванне улавливания по достижении в ней половинной концентрации компонентов технологического раствора составляет чуть больше 72 %.

Если по каким-то соображениям технологи цеха решат менять воду в ванне улавливания по достижении другой, отличной от принятого соотношения $c_o : c_y = 0,5$ загрязнённости воды в ванне улавливания, то эффективность работы ванны улавливания можно рассчитать по формуле 4 или определить по графику, представленному на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что чем чаще в ванне улавливания производится замена загрязнённой воды на чистую, тем эффективнее будет работа ванны улавливания. Однако при этом в большей степени

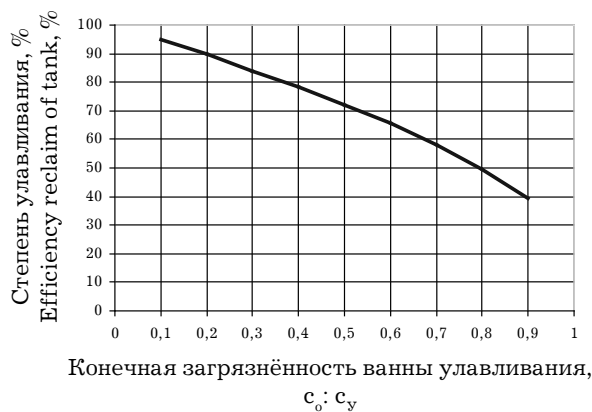


Рис. 2. Изменение эффективности работы ванн улавливания (степени улавливания, %) в зависимости от соотношения концентраций компонентов в технологической ванне и ванне улавливания ($c_0 : c_y$).
Fig. 2. Changing of efficiency of reclaim tank operation (of reclaim degree, %) depend on ratio of metal ions concentrations in plating bath and reclaim tank ($c_0 : c_y$)

увеличивается объём загрязнённой воды, из которой необходимо регенерировать ценные и/или токсичные компоненты.

Эффективность ванн улавливания не может рассматриваться в отрыве от технологии регенерации компонентов технологического раствора из загрязнённой промывной воды ванны улавливания.

Самым простым способом чистки высококонцентрированных промывных вод от ионов тяжёлых металлов является прямой электролиз. Единственным недостатком этого метода является низкая скорость выделения металла при малых катодных плотностях тока или некачественные осадки металла при высоких плотностях тока. Этот недостаток устраняется увеличением поверхности катода, например использованием гофрированного катода или металлических сеток.

Для разработки технологии регенерации меди методом прямого электролиза отработанной промывной воды ванны улавливания после меднения были исследованы изменения выхода по току (ВТ), удельной электропроводности растворов, напряжения на ванне и хода поляризационных кривых при уменьшении концентрации ионов меди. При этом концентрация остальных компонентов рабочего раствора, включая органические добавки, остаётся постоянной и равной половине их концентрации в рабочем электролите.

Методика экспериментов

В качестве рабочего электролита был выбран сернокислый электролит меднения следующего состава (г/л): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 190–210 г/л,

H_2SO_4 60–80 г/л, ионы хлора 0,04–0,06 г/л, добавка ЦКН-74 5–7 мл/л, предназначенный для получения блестящих медных покрытий, в том числе для меднения печатных плат. Разбавленный в 2 раза рабочий электролит объёмом 500 мл подвергали прямому электролизу на гофрированным медном катоде площадью 4 дм^2 при плотности тока 0,2 А/ дм^2 из расчёта объёмной плотности тока 1,6 А/л. При снижении предельного диффузионного тока менее 0,3–0,5 А/ дм^2 рабочую плотность тока снижали до 0,1 А/ дм^2 . В качестве нерастворимых анодов использовали пластины платинированного титана. Проработку исследуемого раствора проводили как в спокойном состоянии, так и с механическим перемешиванием. Поляризационные кривые снимали на потенциостате «Р-30» («Р-30S»), электропроводность растворов измеряли с помощью кондуктометра КЭЛ-1М2, выход по току меди определяли весовым методом.

Экспериментальная часть

Исследования проводили в следующем порядке:

1) в исходном растворе измеряли удельную электропроводность и выход по току; 2) раствор прорабатывался в течение времени, рассчитанном для осаждения приблизительно 1 г меди; во время проработки измеряли напряжение на ванне; по окончании проработки определяли привес меди на гофрированном катоде, измеряли удельную электропроводность раствора и выход по току меди; 3) повторяли работы по п. 2 до тех пор, пока концентрация ионов меди в исследуемом растворе станет менее 1 г/л.

Всего было проведено 12 проработок: 11 проработок – при плотности тока 0,2 А/ дм^2 , последняя 12-я проработка – при плотности тока 0,1 А/ дм^2 .

Полученные данные приведены в табл.1. По данным химического анализа конечная концентрация меди после 12 проработок равна без перемешивания раствора 0,605 г/л, с перемешиванием – 0,150 г/л.

Анализ поляризационных кривых, снятых при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с (рис.3), показывает, что на кинетику осаждения меди существенное влияние оказывает как концентрация ионов меди, так и применение перемешивания раствора. Из рис. 3 видно, что с понижением концентрации ионов меди наблюдается смещение потенциала в катодную область.

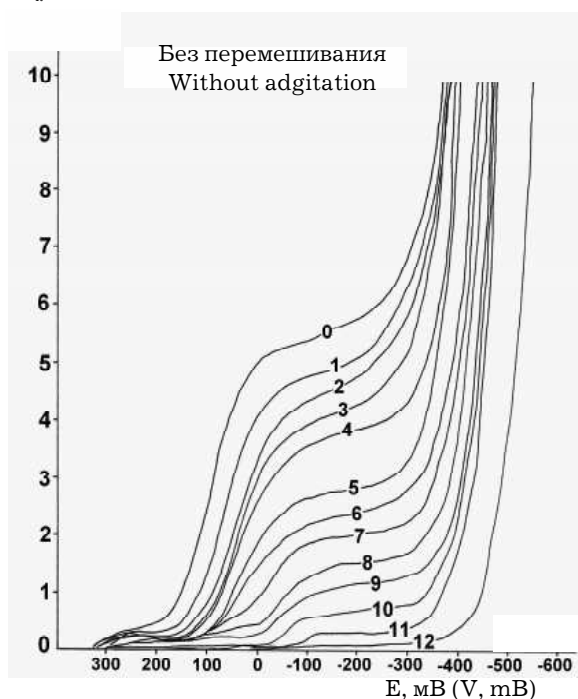
С ростом отрицательного потенциала достигается предельная плотность тока диффузионного характера, величина которой зависит от содержания ионов меди и наличия перемешивания. Так, без перемешивания величина предельной плотности тока снижается от 5,5 А/ дм^2 в исходном растворе до 0,3 А/ дм^2 при концентрации ионов меди около 3

Табл.1. Изменение концентрации ионов меди в растворе от количества проработок

Tabl.1. Changing of cooper ions concentration in the reclaim tank depend on number of electrolyzing (0,2 A/dm²)

Номер проработки Number of electrolyzing	Концентрация ионов меди, г/л Cu, g/L		Остаточное содержание меди, г Residual Cu content, g		Количество извлечённой меди, г Amount of recuperated Cu, g	
	без перемешивания without adgitation	с перемешиванием with adgitation	без перемешивания without adgitation	с перемешиванием with adgitation	без перемешивания without adgitation	с перемешиванием with adgitation
0 (исходный раствор)	25,45	25,45	12,73	12,73	-	-
1	24,22	23,74	11,72	11,48	1,0104	1,2532
2	22,46	21,81	10,69	10,40	1,0322	1,0815
3	20,67	19,87	9,65	9,33	1,0358	1,0733
4	18,69	17,87	8,60	8,27	1,0485	1,0601
5	16,51	15,76	7,49	7,21	1,1279	1,0635
6	14,35	13,75	6,39	6,15	1,0945	1,0559
7	12,26	11,81	5,34	5,09	1,0487	1,0599
8	10,22	9,55	4,31	4,03	1,0276	1,0580
9	8,10	7,37	3,29	2,98	1,0149	1,0474
10	6,00	5,09	2,25	1,95	1,0380	1,0386
11	3,76	2,95	1,22	0,91	1,0279	1,0393
12	0,68	0,20	0,30	0,09	0,9171	0,8162

$i_k, \text{A/dm}^2 (\text{A/dm}^2)$



$i_k, \text{A/dm}^2 (\text{A/dm}^2)$

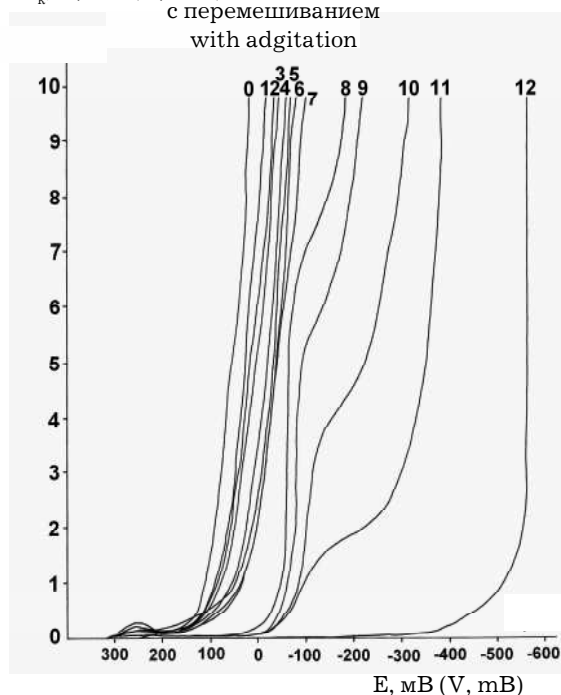


Рис. 3. Поляризационные кривые в растворе меднения до (0) и после проработок (1-12).
Fig. 3. Polyrization curves in copper plating solution before (0) and after reclaim tank electrolyzing (1-12)

г/л и до 0,06 А/дм² при концентрации ионов меди 0,68 г/л. Площадка предельной плотности тока в исследованном диапазоне плотностей тока начинает проявляться в растворах с концентрацией ионов меди менее 10 г/л (7-8 А/дм²), уменьшается до 1,5-2,0 А/дм² при концентрации ионов меди около 3 г/л и до 0,06 А/дм² при концентрации ионов меди 0,20 г/л.

Следовательно, до концентрации ионов меди 3 г/л электролиз с получением компактных осадков можно вести при плотности тока 0,2 А/дм². Для дальнейшего снижения содержания меди необходимо либо понизить плотность тока, либо вести электролиз при перемешивании. В противном случае на катоде начинают осаждаться тёмно-красные рыхлые осадки, переходящие в порошкообразные.

При уменьшении концентрации ионов меди до 3-4 г/л выход по току (рис. 4) практически не меняется и мало зависит от перемешивания раствора. При концентрации ионов меди около 1 г/л ВТ существенно снижается и составляет порядка 50 %. Дальнейшее снижение концентрации ионов меди приводит к ещё более резкому снижению.

В процессе проработки удельная электропроводность раствора растёт пропорционально снижению концентрации ионов меди (рис. 5). Это можно объяснить тем, что в процессе проработки уменьшается концентрация ионов меди за счёт их восстановления на катоде, но одновременно увеличивается концентрация ионов водорода за счёт разряда на аноде молекул воды, то есть происходит замена менее подвижных ионов меди на в 2 раза большее количество более подвижных ионов водорода. В тоже время в процессе проработки напряжение на ванне (рис. 6) практически не изменяется. Это можно объяснить следующим образом. Общее напряжение на ванне складывается из анодного и катодного потенциалов ($E_a + |E_k|$), падения напряжения на преодоление омического сопротивления электролита ($\Delta U_{эл-м}$), падения напряжения в металлических проводниках ($\Delta U_{провод}$), падения напряжения в контактах ($\Delta U_{конт.}$) и падения напряжения в мембранах ($\Delta U_{мембр.}$):

$$U = E_a + |E_k| + \Delta U_{эл-м} + \Delta U_{провод} + \Delta U_{конт.} + \Delta U_{мембр.} \quad (6)$$

В процессе электролиза при уменьшении концентрации ионов меди увеличивается катодная поляризация ($|E_k|$). Одновременно увеличивается удельная электропроводность раствора и уменьшается падение напряжения на преодоление омического сопротивления электролита ($\Delta U_{эл-м}$). То есть увеличение катодной поляризации компенсируется повышением удельной электропроводности раствора, что (при неизменных дру-

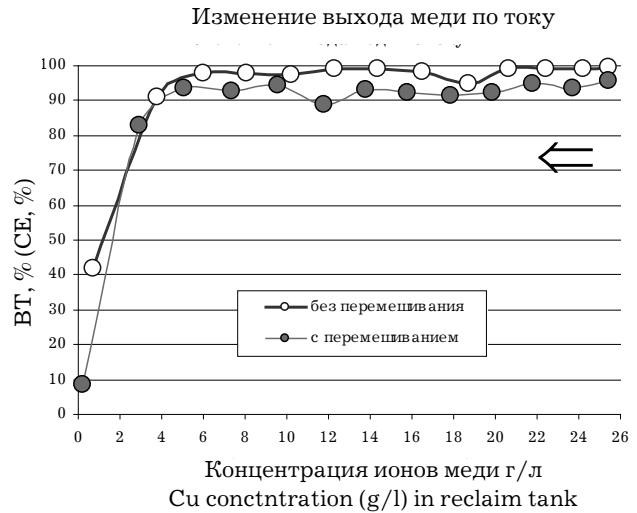


Рис. 4. Изменение ВТ Cu от концентрации ионов меди в ванне промывки: 1. – без перемешивания, 2. – с перемешиванием раствора.

Fig.4. Cu C.E. vs concentration of Cu ions in reclaim tank: 1. - without adgitation; 2 - with adgitation

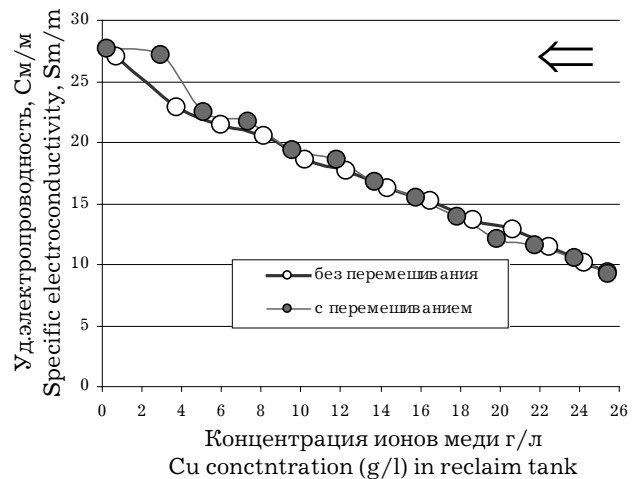


Рис. 5. Изменение величины удельной электропроводности раствора от концентрации ионов меди: 1. – без перемешивания, 2. – с перемешиванием раствора.

Fig.5. Specific conductivity of solution vs. concentration of Cu ions in reclaim tank: 1. - without aggitation; 2. – with aggitation

гих слагаемых баланса напряжения) приводит к неизменности напряжения на ванне.

Таким образом, при регенерации меди из отработанной воды ванны улавливания после сернокислого меднения необходимо: использовать нерастворимые аноды и гофрированные (или сетчатые) катоды; площадь поверхности катодов должна обеспечивать ведение электролиза при плотности тока 0,2 А/дм² и объёмной плотности тока 1,6 А/л; электролиз надо проводить без перемешивания при плотности тока 0,2 А/дм² до достижения концентрации ионов меди 3 г/л; при

концентрации ионов меди менее 3 г/л электролиз надо вести при перемешивании или при плотности тока 0,1 А/дм².

Расчёт эффективности прямого электролиза

Расчёт эффективности проведён для прямого электролиза раствора меднения без перемешивания: до уменьшения концентрации ионов меди в растворе до 3 г/л. Электролиз проводился при i_k 0,2 А/дм², а при концентрации ионов меди менее 3 г/л – при i_k 0,1 А/дм². При электролизе без перемешивания при i_k 0,2 А/дм² через 500 мл раствора пропусклся ток 0,8 А. За 11 проработок (750 мин) было высажено 11,51 г меди (табл.1), на что было потрачено $750 \times 0,8 : 60 = 10$ А · ч. За последнюю 12-ю проработку при i_k 0,1 А/дм² через 500 мл раствора меднения без перемешивания пропусклся ток 0,4 А; за 140 мин было высажено 0,92 г меди (табл. 1), на что было потрачено $140 \times 0,4 : 60 = 0,93$ А · ч. Суммарно за все 12 проработок из 500 мл раствора меднения было высажено 12,43 г меди и затрачено 10,93 А · ч. Средняя скорость осаждения меди при объёмной плотности тока 1,6 А/л составила порядка 1,84 г/(л · ч).

Напряжение на промышленной ванне шириной 0,71 м в соответствии с формулой 5 будет отличаться от напряжения на исследовательской ванне (рис. 6) на величину падения напряжения на преодоление омического сопротивления электролита, равную произведению плотности тока (А/м²) на разницу в ширине ванн (м), делённому на минимальную величину удельной электропроводности раствора (См/м) (рис. 5): $20 \times 0,7 : 10 = 1,4$ В. Следовательно, напряжение на промышленной ванне бу-

дет равно $2,07 + 1,4 = 3,47$ В. При таком напряжении расход электроэнергии составит $10,93(\text{А} \cdot \text{ч}) \times 3,47(\text{В}) = 37,93$ Вт, что соответствует удельному расходу электроэнергии $37,93(\text{Вт}) : 12,43(\text{г}) = 3,05$ Вт на 1 г меди или 3,05 кВт на 1 кг меди.

При средней стоимости электроэнергии для промышленных предприятий в г.Москве 3,65 руб./кВт и КПД выпрямительного агрегата 83 % стоимость электролитически выделенной меди составит $3,05 \times 3,65 : 0,83 = 13,41$ руб./кг.

Для справки: Мосoblмет покупает медный лом по цене 164-185 руб./кг (по состоянию на 09.04.2010 г.)

Таким образом, регенерация меди из отработанной воды ванны улавливания после меднения в сернокислом электролите методом прямого электролиза на гофрированных катодах при плотности тока 0,2-0,1 А/дм² и объёмной плотности тока 1,6 А/л до остаточной концентрации ионов меди менее 1 г/л экономически целесообразна.

Литература

1.Виноградов С.С. Промывные операции в гальваническом производстве. /Под редакцией проф. В.Н. Кудрявцева.– М.: Глобус, 2007. – 157 с.

Сведения об авторах

Виноградова Анна Владимировна, аспирант, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И.Менделеева, 125047 Москва, Миусская пл., д. 9., тел. 8(095)709-63-96, E-mail: aannvv@rambler.ru
Vinogradova Anna, post graduate student, Electrochemical eng. Dept., Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Miusskaya sqv. 9, tel. 8(095)709-63-96, E-mail: aannvv@rambler.ru
Кладити Софья Юрьевна, дипломник, тел. 8(095)402-33-66, E-mail: kladiti@inbox.ru
Kladity Sofja, diploma student, tel. 8(095)402-33-66, E-mail: kladiti@inbox.ru
Кудрявцев Владимир Николаевич, д.х.н., заведующий кафедрой, тел. 8(499)978-59-90, E-mail: gtech@muctr.ru
Kudryavtsev Vladimir, Doctor of chemical science, Head of Dept.. tel. . 8(499)978-59-90, E-mail: gtech@muctr.ru
Виноградов Сергей Станиславович, д.т.н. ведущий научный сотрудник ОАО «Импульс», г. Москва, ул. Электродная, д.10, E-mail: vinogradovss@rambler.ru
Vinogradov Sergey, Doctor of chemical science, Moscow, Impuls Co., Electrodnaya str.10. E-mail: vinogradovss@rambler.ru

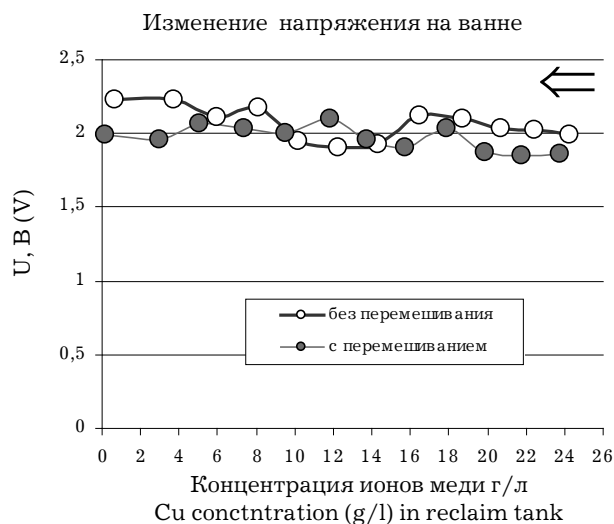


Рис. 6. Изменение напряжения на ванне от концентрации ионов меди: 1 – без перемешивания, 2 – с перемешиванием раствора.

Fig.6. Voltage on the tank vs. concentration of Cu ions in reclaim tank: 1. - without agitation; 2. - with agitation

Вопрос:

Уважаемый Владимир Николаевич, регулярно читаю журнал «Гальванотехника и обработка поверхности» и посещаю сайт Galvanicus.ru. Без сомнения образовательное направление журнала и сайта, практические материалы, статьи для технологов, подробные и обоснованные ответы на вопросы – это именно то, что сегодня так необходимо специалистам и технологам, учащимся ВУЗов, а иногда и преподавателям. Очень хорошо, что Вы публикуете на сайте тезисы конференций, которые т.о. становятся доступными широкому кругу читателей. Но материал последних тезисов 6-й конференции «Покрывтия и обработка поверхности-2009», в частности, тезисы Семёнычева и др. «Новый класс гальванических покрытий» вызывают удивление. В связи с этим мой вопрос звучит так: Как Вы могли опубликовать материал, в котором и рассуждения и результаты противоречат основам науки об электроосаждении металлов, а практические данные просто ошибочны?

Ответ: В отличие от статей в журнал, тезисы, присылаемые для публикации в сборнике тезисов конференций, не редактируются. Связано это с тем, что тезисы обычно присылают в самые последние дни перед конференцией и отредактировать их физически невозможно из-за недостатка времени. Поэтому на последней странице тезисов даётся такая фраза: «материалы даны в авторской редакции».

Теперь о сути дела. К сожалению, Вы правы – мы опубликовали материал, в котором приведены некорректные данные, часть которых, связанная с определением скорости электроосаждения, противоречит основному закону электроосаждения металлов – первому закону Фарадея.

В тезисах утверждается, что при введении микрочастиц в электролиты никелирования, цинкования и хромирования скорость осаждения увеличивается в первом случае в 3 раза, во втором в 4. Что же такое «скорость осаждения»? Скорость – это ток, который мы задаём, мы его включаем. Ток – это постоянная величина, которая не может измениться под влиянием изменений, происходящих в составе электролита, в том числе, естественно, и при введении в электролит каких-либо частиц.

При электроосаждении металлов часть тока, который мы задаём, может идти на побочные реакции, чаще всего на выделение водорода. В этом случае скорость осаждения металла определяется той долей тока, которая идёт непосредственно на осаждение металла, т.е. выходом по то-

ку металла (ВТме). В принципе, если бы частицы включались в покрытие, то выход по току, а, следовательно, и скорость электроосаждения могла бы увеличиться (но на очень малую величину). Однако в тезисах указывается, что частицы, присутствующие в электролите, в осадок не включаются. Следовательно, выход по току металла измениться не может. Надо также иметь в виду, что, например, выход по току никеля составляет обычно около 95%, а это и есть скорость осаждения металла. Выход по току может увеличиться, например, при увеличении в электролите концентрации никеля, но только на 1-3%, не более.

Из всего вышесказанного абсолютно очевидно, что введение микрочастиц в изученные авторами электролиты не могло привести к повышению скорости электроосаждения металлов.

Приведенные в тезисах значения твёрдости осадков никеля и цинка, полученные авторами в стандартных электролитах, для никеля завышены в два раза, а для цинка занижены в несколько раз.

Могут сказать, «но ведь авторы приводят экспериментальные результаты, они их не выдумали». Ответ может быть такой: наиболее вероятно, что авторы использовали или неправильные методы электроосаждения, или неправильные методы определения скорости осаждения и твёрдости покрытий.

Объяснение роли «наночастиц» в изменении свойств покрытий, приведенные в тезисах, как справедливо утверждается в вопросе, противоречат основам науки об электроосаждении металлов.

Кудрявцев Владимир Николаевич, заведующий кафедрой, д.х.н., профессор, РХТУ им.Д.И.Менделеева, Москва, 125047, Миусская пл., д.9. тел.: (499) 978-5990; e-mail: gtech@muctr.ru

Kudryavtsev Vladimir N., professor, Doctor of Chemical Science, Head of Dept., Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, 125047, Miusskaya sq., 9, tel. (499) 978-5990; e-mail: gtech@muctr.ru

Вопрос:

На нашем предприятии для процесса оловянирования деталей используется хлоридно-фторидный электролит по ОСТ 107.460092.001-89 «Покрyтия металлические и неметаллические неорганические. Типовые технологические процессы», который регламентирует показатель кислотности $pH=3,5-4,0$.

В настоящее время в цеховой ванне:

$pH=6,3$, концентрация $Sn^{+4}=10$ г/л

В порядке оказания технической помощи прошу Вас дать разъяснение о возможности применяемого нами электролита в части:

а) расширения диапазона кислотности (до $pH=7$);

б) допустимой концентрации накопленных в растворе ионов Sn^{+4} ;

в) имеется ли необходимость проведения анализа электролита на содержание соляной кислоты? (В настоящее время хим. лаборатория проводит анализ электролита на содержание олова двухвалентного, натрия фтористого, ионов олова 4-х-валентного и pH).

С уважением,

Гл. технолог ОРАО «РОМЗ» Помелова С.П.

Ответ:

1. Повышение pH выше рекомендованного в ОСТе может привести к существенному снижению рассеивающей способности электролита по металлу, осаждению шероховатых покрытий, окислению ионов Sn^{2+} до Sn^{4+} и гидролизу соединений 4х-валентного олова с образованием нерастворимой метаоловянной кислоты (белая муть в электролите).

2. Накопление в электролите ионов Sn^{4+} приводит к образованию нерастворимых и плохо отфильтровываемых частиц (см. п. 1). Накопление этих частиц, в свою очередь, может привести к ухудшению паяемости и коррозионной стойкости покрытий, осажденных из этих электролитов.

3. На содержание HCl анализ можно не проводить – главное держать pH в рекомендуемых пределах.

Смирнов Кирилл Николаевич, тел.: (499) 978-5990; к.т.н., РХТУ им. Д.И. Менделеева, e-mail: gtech@muctr.ru

Smirnov Kirill N., Moscow, 125047, Miuskaya sq., 9, tel. (499) 978-5990; PhD, e-mail: gtech@muctr.ru



Наше предприятие образовано в 1991 году на базе ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт материалов» (ЦНИИМ) и имеет многолетний преемственный опыт в области электрохимической обработки и хромирования, базирующийся на разработках оборонного значения.

Мы предлагаем:

- Разработку и изготовление:
 - нестандартного гальванического оборудования для нанесения хромовых покрытий на внутренние и наружные поверхности изделий.
 - оборудования для хромирования методом гальванохонингования с возможностью получения зеркальных покрытий, в т.ч. толщиной более 500 мкм.
 - оборудования для твердого хромирования штоков гидро-пневмоцилиндров любой номенклатуры.
 - оборудования для твердого износостойкого хромирования валков и оправок различных прокатных станов.
 - оборудования для электрохимической обработки в потоке электролита, в т.ч. формирование внутренней поверхности каналов труб.
- Поставку, шеф-монтаж, отработку технологии хромирования, ЭХО, запуск оборудования в промышленную эксплуатацию.
- Хромирование крупногабаритных тел вращения (L до 21000 мм, ϕ до 2300 мм) на производственной базе ФГУП ЦНИИМ.

Более подробную информацию Вы можете получить:

- на нашем сайте www.galvanochrom.ru
- по электронной почте manager@galvanochrom.ru
- по телефонам: +7 (812) 336-93-82, +7 (812) 226-03-63

Вопрос:

Подскажите, пожалуйста, рецепт холодного химического фосфатирования для втулки длиной 110 мм. с наружным диаметром 74 мм. и внутренним диаметром 60 мм. стали марки С-60 ГОСТ 10230-75* при массовом производстве.

Покрытие наносится с целью повышения коррозионной стойкости данного металла.

В связи с организацией производства данной втулки просим Вас ускорить ответ.

Ответ:

Несмотря на кажущуюся простоту, процесс холодного фосфатирования достаточно сложный и зависит от многих факторов. Дело в том, что фосфатирующий раствор должен находиться в равновесном состоянии и даже незначительные отклонения состава раствора и режимов от рекомендуемых значений выводят его из равновесия, что обычно сопровождается либо выпадением шлама, либо снижением скорости роста фосфатной плёнки.

Для начала я рекомендую Вам приобрести новое учебное пособие по фосфатированию и изучить его. В этой книге имеется много полезной информации. Книга является приложением к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности». *Фосфатирование: учеб. пособие / Н.С. Григорян, Е.Ф. Акимова, Т.А. Ваграмян. : Глобус, 2008.- 144 с.* Информация по вопросам приобретения имеется на сайте www.galvanicrus.ru.

А сейчас несколько слов по существу вопроса. Не имея полной информации о состоянии гальванического производства на Вашем предприятии, о возможностях приобретения дополнительного оборудования (фильтровальные установки, деминерализаторы и др.) затруднительно дать заочно однозначные рекомендации по выбору фосфатирующего раствора. Но некоторую информацию к размышлению я приведу.

Для фосфатирования с целью повышения **коррозионной стойкости** в настоящее время разработано и успешно применяются несколько фосфатирующих концентратов.

В частности: КФ-3, КФ-7, КФЭ-1 и КФЭ-3.

В таблице приведены основные характеристики этих растворов.

Обратите внимание на соотношение рабочей температуры и свободной кислотности (это очень

важно для принятия решения по выбору раствора фосфатирования).

Из данных, приведённых в таблице, видно, что **понижение температуры неизбежно связано с понижением свободной кислотности и снижением удельной массы фосфатного слоя.**

Для надёжной антикоррозионной защиты требуются слои с массой 10 – 30 г/м².

Из таблицы видно, что масса фосфатного слоя прямопропорционально связана с температурой раствора и величиной свободной кислотности. К сожалению, данная закономерность не в пользу низкотемпературных растворов.

Каждый из растворов, приведённых в таблице, имеет свои недостатки и достоинства.

Достоинства низкотемпературных растворов:

- Меньшие затраты энергоносителя на разогрев и поддержание рабочей температуры.

- Невысокое испарение (требуется менее мощная вентиляция).

- Структура фосфатного слоя более плотная и мелкокристаллическая.

Недостатки низкотемпературных растворов:

- Более низкая масса фосфатного слоя, меньшие защитные свойства.

- Технология нанесения фосфатных покрытий из низкотемпературных растворов более сложная и чувствительна к колебаниям параметров процесса.

- Очень низкая свободная кислотность.

В этих растворах вследствие низкой свободной кислотности (без её регулярной корректировки) уже после нескольких загрузок наблюдается более сильное шламообразование, которое приводит к появлению белого налёта на поверхности фосфатной плёнки, снижению её защитных свойств, переходу основных ценных компонентов раствора (однозамещённых фосфатов) в шлам.

Из-за малого количества свободной фосфорной кислоты выпадающий шлам не растворяется и не переходит обратно в однозамещённые фосфаты. Для удаления шлама желательна частая или непрерывная фильтрация раствора фосфатирования.

Растворы с низкой свободной кислотностью более прихотливы в работе. Эти растворы требуют

Состав	Температура, °С	Свободная кислотность, точки	Масса фосфатного слоя, г/см ³
КФ-3	50-55	0,3-1,1	3-5
КФЭ-3	55-65	1,9-2,5	6-12
КФ-7	70-80	4,0-4,3	5-15
КФЭ-1	95-98	9,0-12,0	15-30

более частого анализа и частой корректировки кислотности. Они более чувствительны к солям жёсткости. По этой причине предшествующую промывку желательнее проводить в деионизированной воде. Сами растворы фосфатирования и растворы активации тоже желательнее готовить на деионизированной воде.

- Низкотемпературные растворы требуют более высокой культуры производства.

Низкотемпературные растворы очень экономичны с точки зрения затрат тепловой энергии. Они незаменимы при струйной обработке, т.к. распыление растворов с температурой 98 °С приводит к недопустимо сильному парообразованию. Несомненно, что будущее за низкотемпературными растворами фосфатирования.

Высокотемпературные растворы благодаря высокой свободной кислотности менее склонны к шламообразованию. В нерабочее время, когда раствор охлаждается, равновесие гидролиза однозамещённых фосфатов смещается влево и шлам, выпадающий в процессе фосфатирования, частично растворяясь, регенерируется. Кроме того, высокотемпературные растворы легче переносят соли жесткости, поэтому можно ограничиться использованием водой питьевого качества. При покрытии методом погружения высокотемпературные растворы допускают большую плотность загрузки в

ванне фосфатирования, что имеет большое значение при большой производственной программе.

Как видите, выбор зависит от условий эксплуатации фосфатируемых деталей (требуемой толщины покрытия) и возможностей Вашего предприятия обеспечить всё то, что требуется для нормальной работы низкотемпературных растворов.

Можно, например, выбрать средний вариант – КФ-7. В этом растворе при умеренной температуре (70 °С) и достаточно высокой кислотности можно получать оптимальную толщину фосфатного слоя и мороки со шламообразованием будет меньше.

Необходимо отметить, что растворов фосфатирования с температурой ниже 50 °С вообще не существует, т.к. в этом случае раствор фосфатирования должен будет иметь щелочную реакцию, а это приведёт к смещению равновесия гидролиза вправо настолько, что весь растворимый однозамещённый фосфат перейдёт в трёхзамещённый и полностью выпадет в шлам.

Мамаев Владимир Иванович, доцент, к.т.н.,
Вятский Государственный Университет,
610000, г.Киров, ул.Московская, 36, тел.
(8332) 62-65-78; e-mail: vmamaev@mail.ru;
Mamaev Vladimir Ivanovich, ass.prof., Vyatka
University, 610000, Kirov, Moskovskaya Str.,
36; e-mail: vmamaev@mail.ru



ООО «СОНИС»

Современные химико-гальванические технологии

Москва • Тел.: (495) 545-76-24, 517-46-51, (499) 272-24-08 (факс)
<http://www.sonis-co.ru> • E-mail: bmb@sonis-co.ru

С помощью поставляемых нами блескообразующих добавок и других специальных химических композиций и составов для процессов:

- | | |
|-------------------|----------------------|
| ✓ ОБЕЗЖИРИВАНИЕ | ✓ МЕДНЕНИЕ (Cu) |
| ✓ ТРАВЛЕНИЕ | ✓ НИКЕЛИРОВАНИЕ (Ni) |
| ✓ ЦИНКОВАНИЕ (Zn) | ✓ ХРОМИРОВАНИЕ (Cr) |
| ✓ ХРОМАТИРОВАНИЕ | ✓ ФОСФАТИРОВАНИЕ |
| ✓ ХРОМИТИРОВАНИЕ | ✓ ХОЛОДНОЕ ЧЕРНЕНИЕ |

уже сотни предприятий России, Беларуси и Украины смогли поднять качество своих гальванопокрытий до уровня мировых стандартов – фактически, не увеличив при этом затраты на их нанесение!

**“Мы помогаем цеховым технологам
находить оптимальные решения!
Качеству – ДА! Неполадкам – НЕТ!”**



Байзульдин Булат Мукаевич
Доцент, канд. наук
Генеральный директор
ООО «СОНИС»



7-я международная выставка и конференция
“Покрытия и обработка поверхности”
17-19 марта 2010 г.
СК “Олимпийский” г. Москва

ОТЧЕТ по ВЫСТАВКЕ

17–19 марта 2010 г. на территории СК Олимпийский в Москве успешно прошел проект EXPOCOATING, объединяющий в себе международную выставку и конференцию, посвященные одному из наиболее развивающихся научно-технических направлений – покрытиям и обработке поверхности.

УЧАСТНИКИ

В выставке и конференции приняли участие 72 компании из 8 стран мира:

России, Германии, Чехии, Англии, Италии, Украины, США и Франции.

Среди них: ЗАО «Сигма Аква Технологис», Компания «РТС Инжиниринг», Альянс фирм – CPU (Чехия), ITALGALVANO SPA (Италия), СУРТЕК ИНТЕРНЭЙШНЛ ГмбХ (Германия), Manz Galvanotechnik GmbH (Германия), ЗАО «Остек», Atotech Deutschland GmbH (Германия), ЗАО «С-Инструментс», ООО «Химсинтез», ООО «Гальванические технологии» и многие другие.



Разделы выставки :

- процессы и покрытия;
- химикаты и материалы для: очистки, предварительной, промежуточной и окончательной обработки; нанесения покрытий; решения экологических проблем;
- оборудование для: подготовки поверхности; нанесения покрытий; регенерации растворов и электролитов, очистки сточных вод; обработки и утилизации твердых отходов;
- вспомогательное оборудование и комплектующие;
- контрольно-измерительная аппаратура;
- полимеры;
- аноды для гальванических производств;
- лакокрасочные материалы для защитных покрытий;
- покрытия в электронике и для печатных плат.

97% участников довольны количеством посетителей

Интерес посетителей к разделам выставки, %:

- 73 – Процессы и покрытия
- 63 – Оборудование
- 49 – Контрольно-измерительная аппаратура
- 46 – Химикаты и материалы
- 36 – Лакокрасочные материалы для защитных покрытий
- 33 – Вспомогательное оборудование и комплектующие
- 29 – Аноды для гальванических производств
- 22 – Полимеры
- 17 – Покрытия в электронике и для печатных плат
- 32 – Другое

Значительно расширилась география посетителей. За три дня выставку посетили 4870 специалистов в том числе из 16 зарубежных стран: Бахрейна, Республики Беларусь, Бельгии, Великобритании, Германии, Голландии, Италии, Китая, Латвии, Литвы, Польши, Румынии, Туркменистана, Украины, Франции, Чехии

Церемония официального открытия была приурочена к началу работы сразу двух промышленных выставок «Покрытия и обработка поверхности» и «Неразрушающий контроль и техническая диагностика в промышленности».

Выставки проходили на смежной площадке и их тематические разделы, а следовательно, и область применения представленных товаров и услуг имели взаимодополняемый характер.

Почетные гости церемонии:

- Колесников Владимир Александрович, ректор Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева;
- Кудрявцев Владимир Николаевич, доктор технических наук, заведующий кафедрой технологии электрохимических процессов РХТУ им. Д.И. Менделеева, председатель оргкомитета Международной научно-практической конференции «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях и оборудовании»;
- Артемьев Борис Викторович, член правления Российского общества по неразрушающему контролю;
- Гарюнов Владимир Иванович, главный специалист Центра эксплуатации наземной космической инфраструктуры Федерального технического агентства РОСКОСМОС;
- Любина Ирина Анатольевна, генеральный директор ООО «Примэкспо»;
- Мангушева Римма, руководитель проектов EXPOCOATING и NDT RUSSIA.

В своем обращении к участникам и гостям выставки Колесников В.А. заметил, что экспозиция выставки – это лучшая продукция российских и зарубежных компаний, деловая программа – отличная возможность обмена научными достижениями и новыми результатами, а объединяющая всех участников проекта тематика покрытий и обработки поверхности имеет огромное значение для атомной энергетики, для аэрокосмического комплекса и для оборонных отраслей, влияющих на развитие российской промышленности в целом.

Председатель оргкомитета Международной научно-практической конференции «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях и оборудовании» Кудрявцев В.Н. поздравил всех присутствующих с открытием выставок, отметив возросший за последнее время интерес, как к конференции,

так и к курсам повышения квалификации специалистов в области гальванотехники и гальванохимической обработки поверхности металлов, приуроченным к выставке.



Научно-практическая конференция «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях и оборудовании»

В 7-ой Международной научно-практической конференции «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях и оборудовании», традиционно ставшей центральной частью деловой программы выставки, приняли участие более 100 делегатов.

Участники конференции представляли 51 организацию из городов России, Украины, Белоруссии, Литвы, Латвии: Москва, Санкт-Петербург, Екатеринбург, Челябинск, Нижний Новгород, Омск, Новосибирск, Саранск, Воронеж, Иваново, Калуга, Самара, Смоленск, Владимир, Тольятти, Пермь, Ижевск, Днепропетровск, Брест, Вильнюс, Рига.

Конференция ежегодно вызывает большой интерес со стороны российских и зарубежных специалистов: с докладами выступили 23 докладчика из Москвы, Санкт-Петербурга, Владимира, Тамбова, Воронежа, Хотьково, а также представители нескольких предприятий и компаний Германии, Франции, Чехии и США.

В докладах экспертов ведущих компаний были подняты вопросы:

- современного состояния и перспектив гальванических производств в России и за рубежом и путей снижения затрат на природоохранные мероприятия в гальваническом производстве;
- технологий покрытий благородными металлами в производстве печатных плат и микроэлектронике;

- тенденций в современном цинковании;
- металлизации зеркал кольцевого лазерного гироскопа методом холодного газодинамического напыления;
- применения технологических подслоев при производстве слоистых композиционных материалов; влияния поверхностных комплексных соединений на коррозию стали в водных растворах;
- возможностей покрытия сплавами цинка в автомобилестроении и многие другие.

Круглый стол руководителей заводов горячего цинкования

Впервые в рамках деловой программы мероприятия состоялся круглый стол руководителей заводов горячего цинкования по вопросам консолидации усилий, направленных на расширение рынка горячего цинкования в России, в ходе которого были затронуты темы: «Метод горячего цинкования как эффективный метод антикоррозионной защиты» и «Возможности оборудования для горячего цинкования».



Курсы по повышению квалификации

Прекрасная возможность повысить свои профессиональные знания, пройдя обучение по программе повышения квалификации, была предоставлена специалистам в области гальванотехники и гальванохимической обработки поверхности металлов. Курсы были составлены и проведены РХТУ им. Д.И. Менделеева совместно с МХО им. Д.И. Менделеева. По окончании курсов специалисты получили свидетельство о повышении квалификации государственного образца. За прошедшие годы свою квалификацию на курсах повысили представители более 600 гальванических цехов России, Украины, Белоруссии и Молдовы.