

И.В. Войтов, профессор, д-р техн. наук
А.А. Черник, доцент, канд. хим. наук
БГТУ, г. Минск, Республика Беларусь

СОСТОЯНИЕ И РАЗВИТИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

В производстве любой продукции от машиностроения до микроэлектроники электрохимические процессы и гальвано-химическая обработка поверхности значительное место. Гальваническое производство на заводах является своего рода буфером между формообразующими и металлообрабатывающими цехами и сборочным производством, т. е. своеобразным компенсатором неритмичности всех предшествующих производств на заводе. Размер поступающих на обработку в гальванический цех партий деталей может колебаться от одной штуки до нескольких десятков тысяч штук.

Гальванические покрытия являются одним из приоритетных способов достижения особых и специальных свойств поверхности металлических и неметаллических материалов. Они придают материалам повышение коррозионной стойкости, декоративный вид, а также обеспечивают определенные функциональные свойства, такие как: износостойкость, твердость, электропроводность, жаростойкость. Кроме того, гальванические покрытия могут изменять термоэлектрические свойства и оптические параметры материалов, обеспечивать антифрикционные свойства. С помощью гальванических покрытий формируются проводники и проводящие слои печатных плат и других изделий микроэлектроники. Незаменимыми являются гальванические покрытия при восстановлении поверхностей износа, а также для специального формообразования. Так, например, в ежегодный рост производства гальванических покрытий в машиностроении составляет 12 процентов, а в производстве печатных плат - 46 процентов, при этом гальванотехника все больше сопрягается с нанотехнологиями, а также с негальваническими способами получения покрытий на металлических и неметаллических материалах.

44,11 % всех предприятий с гальваническим производством с гальваническим приходится на Минскую область, 18,63 % - Гомельскую, 13,73 % - Витебскую область, на Брестскую область 9,80 %, по 6,86 % - Гродненскую и Могилевскую области.

Учитывая достаточно высокий объем производства гальванических покрытий в Республике Беларусь, техническое перевооружение этого производства является актуальной задачей. Всего в республике

ежегодно наносится около 9,2 млн. м² различных видов гальванических покрытий, а учитывая Белорусский металлургический завод, объем покрытий составляет почти 70 млн. м². При этом следует указать, что мощности Белорусского металлургического завода задействованы на нанесение цинковых и медных покрытий на непрерывную проволоку.

Важным фактором эффективно работающего гальванического производства является удельный расход электроэнергии на единицу площади покрываемого покрытия. При этом затраты на энергоресурсы на вентиляцию гораздо выше, чем собственно на нанесение покрытий. Удельные затраты тем выше, чем ниже производительность и ритмичность производства.

По объему производства самыми распространенными являются следующие виды покрытий: цинковые – 4,2 млн. м²; никелевые – 1,19 млн. м²; фосфатные – 1,37 млн. м²; химически оксидированные – 0,442 млн. м²; хромовые – 0,12 млн. м².

Цинковые покрытия применяются для защиты стальных деталей, эксплуатирующихся в наружной атмосфере и в закрытых помещениях с умеренной влажностью или загрязненных газами и продуктами сгорания (крепежные детали, листы, проволока, детали машин, изделия ширпотреба); соприкасающихся с пресной водой при температуре не выше 60 – 70⁰С (водопроводные трубы, резервуары, предметы домашнего обихода); находящихся в контакте с топливом, содержащим сернистые соединения и масла (бензобаки, бензино- и маслопроводы). Нанесением цинковых покрытий занимается более 80% предприятий Республики Беларусь.

На предприятиях РБ наиболее массово применяются электролиты цинкования двух видов: цинкатные (30,43%) и аммиакатно-хлоридные (54,35%) с достаточно современными добавками. Однако за рубежом для защиты от коррозии в автомобильной индустрии все больше применяют сплавы на основе цинка (Zn-Fe, Zn-Co, Zn-Ni) которые обладают гораздо большей коррозионной стойкостью. Компания «Citroen» уже более 10 лет вместо Zn покрытия применяет сплав Zn-Ni, что позволяет дать 10 летнюю гарантию на кузов от сквозной коррозии.

Фосфатирование один из надежных способов защиты поверхности металла. Оно приводит к образованию на поверхности металла тонкой (5—50 мкм) мелкокристаллической пленки, состоящей из нерастворимых солей железа, марганца или цинка. В зависимости от условий образования цвет фосфатных покрытий от серого до черного. Фосфатный слой обладает хорошими изоляционными свойствами, что препятствует возникновению на поверхности металла электрохимиче-

ской коррозии, имеет хорошее сцепление с поверхностью металла, но является достаточно пористым, что позволяет наносить на него защитные лаковые или восковые покрытия. Фосфатирование не нарушает отделку предмета — воронение, чернение, меднение, золочение при этой обработке сохраняются. Наиболее современными с точки зрения применяемого оборудования и технологии фосфатирования являются производства ОАО «БАТЭ» и филиал ЗАО «Атлант» г.Барановичи.

Медные покрытия применяются: в качестве подслоя при нанесении многослойных защитно-декоративных и функциональных покрытий на изделия из стали, цинковых и алюминиевых сплавов во многих отраслях промышленности, благодаря свойству меди «размазываться» по поверхности основного металла, заполняя все неровности и микроуглубления; для улучшения пайки; для создания электропроводных слоев; для местной защиты стальных деталей при цементации, азотировании, борировании и других диффузионных процессах; для покрытия деталей, подвергающихся глубокой вытяжке и развальцовке; для облегчения приработки, притирки, свинчиваемости; в гальванопластики для наращивания толстых слоев при снятии металлических копий с художественных изделий, при создании поверхности для дальнейшего ее окрашивания в разные цвета; для создания слоев на деталях, работающих в вакууме.

На предприятиях республики используются комплексные (пирофосфатные, этилендиаминные) и кислые электролиты меднения. Наиболее часто используемые добавки – БЭСМ, ЛТИ, ОС-20 «Б», «Экомет М5». Процесс распространен на более чем 20 предприятиях.

Покрытие никелем применяют в различных отраслях промышленности, как в качестве подслоя, так и самостоятельно для защитно-декоративных и специальных целей. Покрытие никеля характеризуется твердостью, значительной коррозионной стойкостью и хорошей отражательной способностью, удельным электросопротивлением. Никелевые покрытия наносятся на медь, железо, и их сплавы, а также на титан, вольфрам и другие металлы. При никелировании стальных деталей наносят подслоя меди. Покрытия никелем могут быть блестящими, износостойкими, черными. Для защитно-декоративной и декоративной отделки изделий и деталей машин часто применяется матовое или блестящее никелирование. Такое покрытие обеспечивает защиту изделий в условиях повышенных температур и в агрессивных средах (щелочи, некоторые кислоты). Никелирование используется для покрытия деталей химической аппаратуры, автомобилей, велосипедов, медицинского инструмента, приборов, предметов домашнего обихода, измерительного инструмента, клише, стереотипов, а также

деталей, эксплуатируемых с небольшими нагрузками в условиях сухого трения, и т.д.

Применяемые на предприятиях электролиты никелирования являются вариациями достаточно старого электролита типа Уоттса и в большинстве случаев отличаются применением блескообразующих и выравнивающих добавок различных производителей. При этом все эти электролиты требуют применения повышенной температуры (50-55 °С) и имеют в своем составе борную кислоту, которая запрещена в странах Евросоюза к применению в электролитах.

Для улучшения некоторых свойств деталей и защиты их от коррозии достаточно широко используются оксидные покрытия. Усовершенствование процессов оксидирования позволяет получать покрытия, обладающие высокими твердостью и износостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами, что значительно улучшает эксплуатационные характеристики деталей. Для оксидирования стали наиболее широко применяется химический способ, при котором получают пленки черного или темно-синего цвета толщиной до 3 мкм. Процесс химического оксидирования стали присутствует на 30 предприятиях Республики Беларусь.

Хромирование применяется для защиты металлов от коррозии и для декоративной отделки поверхности изделий. Высокая твердость, низкий коэффициент трения, жаростойкость и хорошая химическая устойчивость обеспечивают деталям, покрытым хромом, высокую износостойкость в особо тяжелых условиях эксплуатации. Хромирование широко применяют для повышения твердости и износостойкости различного мерительного и режущего инструмента, трущихся деталей приборов и машин. Большой эффект дает хромирование пресс-форм при изготовлении изделий из пластмасс. Хромирование применяется также в производстве отражателей; хотя коэффициент отражения света у хрома несколько ниже, чем у серебра, он сохраняет блеск в течение длительного времени. В зависимости от назначения изделий толщина хромового покрытия колеблется от 5 мкм до нескольких сотен.

Процесс хромирования присутствует на 40 предприятиях Республики Беларусь. Наибольшие объемы нанесения гальванических хромовых покрытий осуществляются на ОАО "Белорусский автомобильный завод" и ОАО «Белкард». На 96 % предприятий применяется электролит хромирования состава: ангидрид хромовый - 160-280 г/л, кислота серная - 2-4 г/л. К недостаткам данного электролита следует отнести низкий выход по току (12-14%) и недостаточные на данный день функциональные свойства получаемых из этого электролита покрытий.

Гальваническое производство отличается насыщенностью применения различных видов энергии (постоянный и переменный ток, пар, сжатый воздух, горячая, теплая и холодная вода под давлением). Особенно энергоемкими являются операции обезжиривания, горячей промывки, хромирования, никелирования, химического оксидирования.

Системы подготовки и очистки воды или локального ее оборота являются неотъемлемым элементом любого гальванического производства. К воде для промывки и приготовления растворов и электролитов согласно ГОСТ 9.314-90 предъявляются специальные требования по наличию примесей, так как этот фактор определяет качество покрытий. Стоимость оборудования водоподготовки и водоочистки может составлять от 50 до 100 процентов от стоимости оборудования нанесения покрытий. Интенсивность водопотребления в гальванических производствах на разных заводах колеблется от 10 л до 4 м³ на 1 м² гальванических покрытий. Расход воды за год составляет от 11 тыс. до 1 млн. м³

Современное гальваническое производство предполагает применение замкнутого цикла водоиспользования с возвратом не менее 75 % воды, на повторное использование; автоматическое дозирование воды по нормативам (с обоснованием экономической эффективности).

Неблагоприятной особенностью гальванического производства является вредность его выбросов и отходов.

Гальваническое производство сопровождается образованием большого количества жидких отходов: 0.5—1.0 м³ на 1 м² гальванических покрытий. Экологическая опасность гальванического производства заключается в содержащихся в сточных водах в растворенном виде ионов хрома, кадмия, никеля, ртути, свинца, цинка, меди и различных химических соединений, которые обладают высоким токсичным, канцерогенным и мутагенным влиянием на живые организмы. Результаты исследований, проведенных как в государствах – участниках СНГ, так и в индустриально-развитых странах дальнего зарубежья, показывают, что по степени отрицательного воздействия на окружающую среду гальваническое производство находится на первом месте. Положение в Республике Беларусь усугубляется низким уровнем водоочистных технологий, плохой работой систем очистки вентиляционных выбросов, неудовлетворительной системой обращения с промышленными отходами 1-го и 2-го класса опасности.

Трудности обезвреживания и захоронения отходов гальванического производства привели к значительному их накоплению на предприятиях, что серьезно осложнило экологическую ситуацию.

Только оборудование, конструктивно учитывающее вопросы ресурсосбережения, экономии энергии и воды, позволяет иметь в гальванопроизводстве экологически чистые технологии.

Важным и перспективным направлением в области снижения экологической опасности гальванических производств является совершенствование технологий очистки сточных вод и внедрение новых, которые обеспечат выполнение современных стандартов, возврат воды в оборотный цикл, формирование утилизируемых осадков.

Ресурсо- и энергосбережение в гальваническом производстве определяется уровнем применяемых технологий и оборудования.

Основным направлением развития современных гальванических процессов является: решение проблем равномерности покрытий; увеличение скорости осаждения покрытий; получение покрытий с улучшенными свойствами.

Инновационными в области гальванических процессов являются процессы импульсного электролиза (с применением импульсного и реверсного постоянного тока). Такие процессы позволяют повысить качество покрытий; обеспечить более высокую скорость осаждения покрытия; существенно уменьшить концентрацию блескообразующих добавок, а в ряде случаев отказаться от их применения.

В области технологии нанесения гальванических покрытий необходимо выделить следующие направления развития:

1. использование импульсного режима электролиза;
2. применение, а в ряде случаев замена моно гальванических покрытий на сплавы для обеспечения существенного увеличения эксплуатационных характеристик. Например, замена цинкового покрытия на сплавы Zn-Ni, Zn-Co, Zn-Fe, Zn-Mo позволит в разы увеличить коррозионную стойкость защитных покрытий или существенно уменьшить толщину покрытия при сохранении защитной способности;
3. применение композиционных гальванических покрытий в том числе с использованием наноструктурированного углерода, нано и ультрадисперсных алмазов, а также наноуглеродных трубок в качестве второй фазы что придает гальваническим покрытиям новые свойства, обеспечивающие повышенные эксплуатационные свойства в области коррозионной стойкости, твердости, износостойкости и т. д.;
4. внедрение низкотемпературных технологических процессов с уточнением граничных параметров допустимости их применения и выработкой рекомендаций по более широкому их использованию;
5. - разработка и внедрение новых блескообразующих добавок для нанесения гальванических покрытий с целью снижения зависимости производства от зарубежных поставщиков.

По статистическим данным до 20 % мировой добычи всех металлов теряется в результате коррозионных процессов. И Республика Беларусь не является исключением. Одним из самых эффективных методов защиты от коррозии является применение ингибиторов коррозии.

Ингибиторы применяются для защиты от коррозии технологического оборудования в химической, горнодобывающей отраслях экономики, водоподготовке, системах водо- и теплоснабжения. Наиболее крупными потребителями ингибиторов в Республике Беларусь являются ОАО «Гродно-Азот», «Беларускалий», Гомельский химический завод, концерн «Белнефтехим», предприятия тепло и водоснабжения, энергетики.

В области коррозии и защиты от нее разработка и выпуск отечественных ингибиторов является актуальной задачей обеспечения экономической безопасности страны и эффективного функционирования предприятий.

С 2011 г. БГТУ является головной организацией по выполнению ряда государственных программ научных исследований в области химических технологий: подпрограммы «Гальванические технологии и оборудование» ГПНИ «Механика, техническая диагностика, металлургия», а с 2016 подпрограммы 7.4. «Гальванотехника» ГПНИ «Механика, металлургия, диагностика в машиностроении».

С целью научно-организационного сопровождения Программы технического переоснащения и модернизации литейных, термических, гальванических и других энергоемких производств на 2010-2015 годы, популяризации разрабатываемых в рамках подпрограмм «Гальванические технологии и оборудование», «Гальванотехника» новых технологий на предприятиях Республики Беларусь в БГТУ ежегодно с 2011 г. проводится Международная научно-техническая конференция ««Современные электрохимические технологии и оборудование» («Modern Electrochemical Technologies and Equipment» МЕТЕ.

Данная конференция является самой авторитетной научной площадкой в Республике Беларусь и одной из ведущих научных площадок в странах СНГ и Восточной Европы в области электрохимических технологий и защиты от коррозии.

С 2019 г. кафедра ХТЭХПиМЭТ в БГТУ проводит ежегодную Международную научно-техническую конференцию молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» и география участников конференции с каждым годом становится все шире.