

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ»

Г. Я. Якименко, В. М. Артеменко, С. А. Лещенко

ТЕХНІЧНА ЕЛЕКТРОХІМІЯ
Частина III
ГАЛЬВАНІЧНІ ВИРОБНИЦТВА

Підручник
для студентів спеціальності
G1 Хімічні технології та інженерія
денної та заочної форм навчання

Видання друге, перероблене й доповнене

Затверджено
редакційно-видавничою
радою НТУ «ХП»,
протокол № 1 від 13.02.2025р.

Харків
НТУ «ХП»
2025

УДК 622.357.63/64
Я45

Рецензенти:

О. І. Кунтий, д-р техн. наук, проф., Національний університет
«Львівська політехніка»;

О. В. Косогін, канд. техн. наук, доц., Національний технічний університет
України «Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

Якименко Г. Я.

Я45 Технічна електрохімія. Ч. 3. Гальванічні виробництва: Підручник,
видання 2-ге, перероб. й доп. / Г. Я. Якименко, В. М. Артеменко,
С. А. Лещенко. – Харків: НТУ «ХПІ», 2025. – 225 с.

ISBN _____

Розглянуто основні закономірності катодних і анодних процесів при електрохімічному осадженні металів і сплавів. Викладені способи підготовки поверхні деталей перед нанесенням покриттів. Подані сучасні процеси нанесення електролітичних, хімічних, металевих і неметалевих неорганічних покриттів. Дана характеристика електролітів, режимів електролізу, визначена область їхнього використання.

Призначено для студентів спеціальності «Хімічні технології та інженерія» усіх форм навчання.

Іл. 38. Табл. 41. Бібліогр. 18 назв.

УДК 622.357.63/64

ISBN _____

© Г. Я. Якименко,
В. М. Артеменко,
С. А. Лещенко, 2025
© НТУ «ХПІ», 2025

ЗМІСТ

Передмова.....	6
1. Основи теорії гальваностегічних процесів.....	8
1.1. Основні закономірності електрохімічного відновлення і окиснення металів	8
1.1.1. Кінетика електродних реакцій.....	8
1.1.2. Дифузійна перенапруга при електрохімічному виділенні металів....	11
1.1.3. Хімічна перенапруга.....	12
1.1.4. Електрохімічна перенапруга	13
1.1.5. Фазова перенапруга	14
1.1.6. Вплив складу електроліту і умов електролізу на властивості покриттів і швидкість їхнього осадження.....	15
1.1.7. Сумісний розряд іонів. Електролітичні сплави	22
1.1.8. Анодна поведінка металів в гальванічних процесах.....	26
1.2. Розподілення струму і металу на електродах	29
1.2.1. Загальні положення	29
1.2.2. Фактори, що впливають на розсіювальну здатність електролітів	32
1.2.3. Методи оцінювання розсіювальної здатності.....	36
1.2.4. Мікророзсіювальна здатність	42
1.2.5. Покривна здатність.....	44
Контрольні запитання до розділу 1.....	45
2. Металеві і неметалеві неорганічні покриття. Основні поняття та визначення.....	48
2.1. Класифікація неорганічних покриттів, вимоги до деталей і покриттів	48
2.2. Вибір виду і товщини покриття. Позначення покриттів	49
2.3. Контактна взаємодія покриттів з іншими металами та сплавами.....	53
2.4. Вимоги до поверхні деталей (металу основи)	55
2.5. Загальні вимоги до покриттів.....	57
Контрольні запитання до розділу 2.....	61
3. Підготовка поверхні деталей під гальванічні покриття.....	62
3.1. Механічна підготовка.....	62
3.1.1. Призначення механічної підготовки.....	62
3.1.2. Шліфування.....	63
3.1.3. Механічне полірування.....	65
3.1.4. Галтування, вібраційна обробка, крацювання	67
3.1.5. Струминна абразивна обробка	72

3.2. Хімічне і електрохімічне знежирення	74
3.2.1. Види жирових забруднень	74
3.2.2. Знежирення органічними розчинниками	75
3.2.3 Хімічне знежирення в лужних розчинах	77
3.2.4. Хімічне знежирення в розчинах на основі миючих засобів	81
3.2.5. Знежирення з використанням ультразвуку	83
3.2.6. Електрохімічне знежирення	88
3.3. Хімічне і електрохімічне травлення	90
3.3.1. Травлення чорних металів	90
3.3.2. Травлення міді та її сплавів	95
3.3.3 Травлення алюмінію і його сплавів	97
3.3.4. Активація	98
Контрольні запитання до розділу 3	100
4. Електролітичні і хімічні покриття металами	102
4.1. Електролітичне цинкування	102
4.1.1. Область застосування	102
4.1.2. Кислі електроліти цинкування	103
4.1.3. Комплексні електроліти цинкування	106
4.2. Електролітичне кадміювання	113
4.2.1. Область застосування	113
4.2.2. Кислі електроліти кадміювання	114
4.2.3. Комплексні електроліти кадміювання	117
4.2.4. Завершальна обробка цинкових і кадмієвих покриттів	119
4.3. Електролітичне і хімічне міднення	124
4.3.1. Область застосування	124
4.3.2. Кислі електроліти міднення	124
4.3.3 Комплексні електроліти міднення	127
4.3.4. Хімічне міднення і металізація діелектриків	131
4.4. Нікелювання	140
4.4.1. Область застосування	140
4.4.2. Електроліти нікелювання	141
4.4.3. Багатошарові нікелеві покриття	146
4.4.4. Хімічне нікелювання	147
4.5. Хромування	151
4.5.1. Область застосування	151
4.5.2. Особливості електродних реакцій при хромуванні	151
4.5.3. Електроліти хромування	154

4.6. Електролітичне олов'янування та свинцювання	159
4.6.1. Область застосування.....	159
4.6.2 Кислі електроліти олов'янування	160
4.6.3. Лужні (станатні) електроліти олов'янування	164
4.6.4. Пірофосфатні електроліти олов'янування	166
4.6.5. Електроліти свинцювання	167
4.7. Електролітичне залізнення	169
Контрольні запитання до розділу 4.....	171
5. Електролітичні покриття благородними металами	173
5.1. Електролітичне сріблення.....	173
5.2. Електрохімічне осадження покрить золотом.....	178
5.3. Електрохімічне осадження покрить паладієм.....	182
5.4. Електрохімічне осадження покрить родієм	185
Контрольні запитання до розділу 5.....	187
6. Електролітичні сплави	188
6.1. Область застосування.....	188
6.2. Електролітичні покриття сплавами на основі міді.....	189
6.2.1. Сплав мідь-цинк.....	189
6.2.2. Сплав мідь-олово	192
6.3. Електролітичні сплави олова.....	193
6.3.1. Сплави олово-свинець і олово-вісмут	193
6.3.2. Сплави олово-нікель, олово-цинк	199
6.4. Сплави на основі нікелю	201
6.5. Електролітичні сплави благородних металів.....	203
Контрольні запитання до розділу 6.....	205
7. Неметалеві неорганічні покриття.....	207
7.1. Оксидування алюмінію та його сплавів	207
7.2. Фосфатування металів.....	215
Контрольні запитання до розділу 7.....	219
Список джерел інформації.....	220
Додаток 1. Стандартні потенціали електродних реакцій.....	222
Додаток 2. Вміст металу в деяких солях	223
Додаток 3. Розчини і режими для видалення неякісних покрить	224

ПЕРЕДМОВА

Гальваностегія – це складова частина технічної електрохімії, яка охоплює як теоретичні основи, так і практичні аспекти нанесення металевих та неметалевих неорганічних покриттів. Вивчення гальваностегії має важливе значення у підготовці фахівців-електрохіміків для опанування традиційних і розробки нових технологій захисту поверхні металів від корозії, поліпшення естетичних властивостей виробів та надання їхній поверхні різноманітних функціональних властивостей, а саме підвищення твердості та зносостійкості, відбивної здатності, поліпшення антифрикційних властивостей, поверхневої електропровідності, здатності до паяння. Гальванотехніка широко використовується в різних галузях промисловості і є невід'ємною частиною сучасного виробництва.

Значний вклад у розвиток гальванотехніки внесли представники української школи електрохіміків: М. О. Лошкар'єв, Л. І. Каданер, В. С. Кублановський, Ф. Й. Данилов, В. І. Ларін, Ю. М. Лошкар'єв, М. І. Донченко та ін.

Дослідження в області гальваностегії завжди були пріоритетними в науковій діяльності кафедри технічної електрохімії НТУ “ХПІ”. Вчені кафедри В. В. Орехова та Ф. К. Андрющенко започаткували новий напрямок у гальванотехніці, пов'язаний з використанням полілігандних електролітів. Розроблені на основі полілігандних систем електроліти для осадження металів і сплавів знайшли промислове використання. Добре відомі наукові дослідження анодних і катодних процесів, виконані під керівництвом Н. А. Марченко.

Розвиток гальванічних виробництв вимагає чіткої регламентації процесів, ретельного вибору електролітів для нанесення покриттів, ефективних способів підготовки поверхні деталей перед нанесенням покриття, а також надійних методів контролю властивостей покриттів.

Мета підручника – стисле і доступне викладення основних закономірностей технологічних процесів підготовки поверхні деталей, процесів одержання покриттів металами і сплавами, нанесення неметалевих неорганічних покриттів, а також ознайомлення з основним устаткуванням гальванічних виробництв.

Даний підручник є другим, переробленим і доповненим виданням третьої частини підручника «Технічна електрохімія», виданого у 2006 році під назвою «Гальванічні виробництва».

Оновлення підручника зумовлено потребою у відповідності вимогам освітньо-професійної програми «Технічна електрохімія та хімічні технології рідкісних розсіяних елементів і матеріалів на їх основі», створеної на кафедрі технічної електрохімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» для підготовки фахівців в рамках спеціальності «Хімічні технології та інженерія».

У першому розділі підручника розглянуто теоретичні основи електрохімічного відновлення та окиснення металів, особливості розподілу струму по поверхні виробів, методи оцінки і вимірювання розсіювальної здатності електролітів.

Другий розділ присвячений характеристикам покриттів, вибору виду та товщини покриттів в залежності від умов експлуатації і з врахуванням взаємодії матеріалів покриття та основи.

У третьому розділі представлені різноманітні способи механічної та хімічної підготовки поверхні деталей перед нанесенням покриттів.

У розділах 4–6 містяться відомості про технології одержання покриттів кольоровими, дорогоцінними, рідкісними металами і деякими сплавами, обґрунтовані склади електролітів, розглянуті електродні реакції, наведені режими роботи гальванічних ванн.

Сьомий розділ підручника присвячений технологічним процесам одержання неметалевих неорганічних покриттів, які також прийнято називати конверсійними.

Особливу увагу у підручнику приділено перспективним технологіям і сучасному устаткуванню гальванічних виробництв.

1. ОСНОВИ ТЕОРІЇ ГАЛЬВАНОСТЕГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

1.1 Основні закономірності електрохімічного відновлення і окиснення металів

1.1.1. Кінетика електродних реакцій

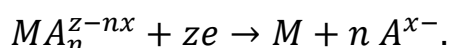
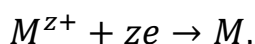
Електроосадження металів і сплавів є результатом електродних реакцій, що відбуваються в розчинах електролітів під дією постійного струму від зовнішнього джерела електричної енергії.

Електроліти, що застосовуються в гальваностегії, підрозділяються на дві групи: на основі простих гідратованих іонів металів та на основі комплексних сполук металів.

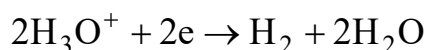
Електроліти першої групи містять іони металів у вигляді $[M(H_2O)_n]^{z+}$. Молекули води, що входять у гідратну оболонку, для спрощення при запису опускають, а іон записують як M^{z+} , де $z+$ – заряд іона. Щоб уникнути гідролізу, електроліти на основі простих гідратованих іонів повинні мати кисле середовище, тому їх ще називають кислими.

У комплексних електролітах іони металу зв'язані в комплексні сполуки MA_n^{z-nx} , де M – метал-комплексоутворювач; A – ліганд; n – координаційне число за лігандом; $z+$ – заряд іона металу, x – заряд групи ліганду.

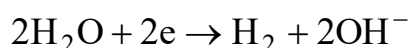
Відповідно катодна реакція виділення металу може бути подана рівняннями



Паралельно з виділенням металу в сильнокислому середовищі на катоді може мати місце виділення водню за реакцією



в слабкокислому, нейтральному та лужному середовищах:



За відсутністю електричного струму на електроді встановлюється рівноважний або стаціонарний потенціал. Електродна рівновага означає, що швидкість прямої реакції (реакції відновлення) \vec{j} дорівнює швидкості зворотної реакції (реакції окиснення) \overleftarrow{j} , тобто

$$j_0 = \vec{j} = \tilde{j}, \quad (1.5)$$

де j_0 – густина струму обміну.

Рівноважний потенціал розраховують за рівнянням Нернста:

$$E_p = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z+}}, \quad (1.6)$$

де E_0 – стандартний потенціал; R – універсальна газова стала; T – температура, К; z – число електронів, що беруть участь в електродній реакції.

Для розчинів, які містять комплексні іони металу, активність $a_{M^{z+}}$ визначається з урахуванням константи нестійкості комплексного іона K_H .

Константа нестійкості K_H являє собою константу рівноваги реакції дисоціації комплексу



звідки

$$a_{M^{z+}} = K_H \cdot \frac{a_{MA_n^{z-nx}}}{(a_{A^{x-}})^n}. \quad (1.8)$$

Після підстановки $a_{M^{z+}}$ рівняння Нернста має вигляд

$$E_p = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(K_H \cdot \frac{a_{MA_n^{z-nx}}}{(a_{A^{x-}})^n} \right) \quad (1.9)$$

З рівняння (1.9) випливає, що при зв'язуванні іонів металу в комплекси його рівноважний потенціал зміщується в електронегативний бік, причому тим значніше, чим міцніші комплекси, що утворюються, тобто чим менше значення константи нестійкості. Для того щоб на електроді відбувалася катодна або анодна реакція, його потенціал треба змістити від рівноважного значення відповідно в електронегативний або електропозитивний бік (E_j). Зсув потенціалу електрода під струмом від рівноважного значення називається *перенапругою електродної реакції* η :

$$\eta = E_j - E_p$$

Оскільки при накладанні катодного струму потенціал зміщується в негативний бік, а при накладанні анодного – в позитивний, катодна перенапруга завжди негативна

$$\eta_k = E_j - E_p < 0,$$

а анодна – завжди позитивна

$$\eta_a = E_j - E_p > 0.$$

Перенапруга визначає додаткові витрати енергії, необхідні для здолання гальмування катодної чи анодної реакції.

Основними стадіями реакції відновлення металу є:

- доставка іонів з об'єму електроліту до поверхні електрода;
- хімічна реакція, яка передує стадії розрядження;
- електрохімічна стадія, на якій відбувається приєднання електронів;
- стадія побудови кристалічної ґратки металу.

В анодній реакції перелічені стадії реакцій перебігають у зворотному напрямку.

Швидкість електродного процесу в цілому визначається швидкістю самої повільної стадії, яка має назву *сповільненої* або *лімітивної* стадії. Сповільненість тієї чи іншої стадії є безпосередньою причиною виникнення перенапруги. Тому, якщо відомі природа сповільненої стадії і фактори, що впливають на її швидкість, стає можливим регулювання електродним процесом у цілому.

Залежно від природи сповільненої стадії виділяють такі види перенапруги:

- *дифузійна перенапруга* η_d , викликана сповільненістю дифузії на стадії доставки (відводу) учасників реакції до (від) межі розділу електрод-електроліт;
- *хімічна (реакційна) перенапруга* η_p , пов'язана з гальмуванням на стадії суто хімічних перетворень;
- *електрохімічна перенапруга* η_{ex} , зумовлена ускладненнями на стадії переходу електронів через межу електрод-електроліт;
- *фазова (кристалізаційна) перенапруга* η_ϕ , викликана сповільненістю стадії побудови (або руйнування) кристалічної ґратки.

В загальному випадку зміщення потенціалу електрода під струмом від рівноважного значення є результатом накладання всіх видів перенапруги

$$\eta = \eta_d + \eta_p + \eta_{ex} + \eta_\phi.$$

Проте виникнення всіх видів перенапруги для кожної електродної реакції не обов'язкове і звичайно переважне значення має один з них.

1.1.2. Дифузійна перенапруга при електрохімічному виділенні металів

Дифузійною перенапругою η_d називають відхилення потенціалу електрода під струмом E_j від рівноважного E_p , зумовлене сповільненістю стадії транспортування учасників електродної реакції.

Якщо всі інші стадії електродної реакції відбуваються зворотно або зі швидкостями, незрівнянно вищими, ніж швидкість транспортування, то все зміщення потенціалу електрода, зумовлене проходженням струму, можна ототожнити з дифузійною перенапругою, тобто

$$\eta_d = E_j - E_p.$$

Зв'язок між дифузійною перенапругою η_d і швидкістю катодного процесу j_k описують рівнянням

$$\eta_d = \frac{RT}{zF} \ln(1 - j_k/j_d), \quad (1.10)$$

де j_d – гранична дифузійна густина струму.

Гранична густина струму являє собою максимально можливу швидкість процесу, яка обмежена швидкістю дифузії.

Для катодного процесу

$$j_d = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot C_0}{(1 - n_k) \cdot \delta}, \quad (1.11)$$

де D – коефіцієнт дифузії; F – стала Фарадея; z – число електронів, які беруть участь у катодній реакції; C_0 – початкова концентрація іонів, що розряджаються; n_k – число переносу; δ – товщина дифузійного шару.

З рівняння (1.10) видно, що з ростом катодної густини струму перенапруга катодної реакції збільшується. При $j_k = j_d$ на поляризаційній кривій виникає площинка, яка паралельна осі абсцис (рис.1.1).

Гранична густина струму відповідає умовам, коли вся кількість іонів, яка подана дифузією, дорівнює кількості іонів, що розряджаються на катоді, причому швидкість дифузії досягає максимального значення.

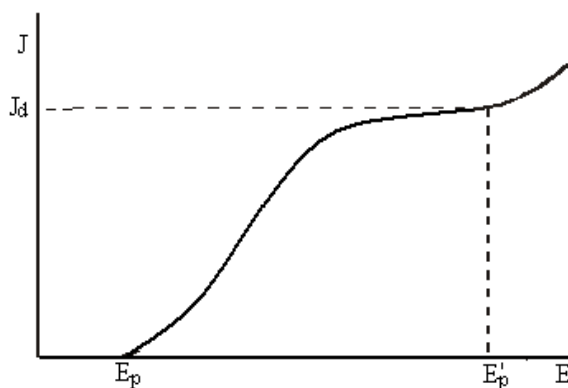


Рисунок 1.1 – Катодна поляризаційна крива для процесу, що перебігає з дифузійним контролем

Зсув потенціалу в електронегативний бік відбувається не безмежно, як це можна очікувати з рівняння (1.11), а лише до потенціалу E_p' , після якого починається інший процес, що фіксується підйомом кривої.

З формули (1.11) видно, що збільшити катодну граничну густину струму можна, якщо підвищити початкову концентрацію електроліту C_0 , температуру електроліту (зростає D) або перемішувати розчин (зменшується δ).

1.1.3. Хімічна перенапруга

Стадія хімічних перетворень при катодному виділенні металів включає дегідратацію простих гідратованих іонів, дисоціацію комплексних іонів, а також інші види хімічних реакцій, які передують стадії розрядження.

Хімічні реакції можуть перебігати без ускладнень. В такому випадку їх розглядають як звичайні іонні рівноваги в електроліті. Якщо хімічні реакції перебігають сповільнено, то їх швидкість може обмежувати швидкість усього електродного процесу. Перенапруга, що виникає, називається *хімічною* або *реакційною*.

Для гетерогенної хімічної реакції першого порядку перенапруга пов'язана з густиною струму рівнянням

$$\eta_p = -\frac{RT}{zF} \ln(1 - j_k/j_p),$$

де j_p – гранична реакційна густина струму.

Гранична реакційна густина струму розраховується за формулою

$$j_p = z \cdot F \cdot C_0 \cdot k_1 \cdot k_2^{-1/2} D^{1/2}, \quad (1.12)$$

де k_1 і k_2 – константи швидкості прямої і зворотної реакцій відповідно.

З рівняння (1.12) видно, що швидкість електрохімічної реакції при сповільненій хімічній стадії залежить від концентрації C_0 і температури електроліту, яка впливає на коефіцієнт дифузії D і на величини констант k_1 і k_2 .

1.1.4. Електрохімічна перенапруга

Електрохімічною називається перенапруга електродної реакції, яка виникає через гальмування стадії приєднання чи втрати електронів. Зв'язок між електрохімічною перенапругою і катодною густиною струму j_k описується загальним рівнянням електрохімічної кінетики:

$$j_k = j_0 \cdot \left(e^{-\frac{\alpha z F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F \eta}{RT}} \right) \quad (1.13)$$

При істотному відхиленні потенціалу від рівноважного ($\eta \gg 0$), тобто для катодного процесу анодною складовою можна знехтувати. Тоді

$$j_k = j_0 \cdot e^{-\frac{\alpha z F \eta}{RT}} \quad (1.14)$$

звідки

$$\eta = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln j_0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln j_k \quad (1.15)$$

До рівнянь (1.14) і (1.15) входять дві кінетичні характеристики стадії розряду: густина струму обміну j_0 і коефіцієнт переносу α . Густина струму обміну визначається швидкістю електродної реакції в умовах рівноваги $j_0 = \vec{j} = \overleftarrow{j}$. Згідно з рівняннями (1.14) і (1.15) швидкість електродної реакції тим більша, а її перенапруга тим менша, чим більша густина струму обміну.

Величина j_0 залежить від природи електродної реакції, температури, концентрації іонів у розчині. Коефіцієнт переносу α показує, як розподіляється енергія електричного поля, створеного стрибком потенціалу на межі електрод – електроліт, між прямою (катодною) і зворотною (анодною) реакціями, тобто на катодну реакцію діє частка енергії α , а на анодну – $(1-\alpha)$. Якщо ускладнення прямої та зворотної реакцій однакові, то $\alpha = (1-\alpha) = 0,5$. При катодному виділенні металів $\alpha \leq 0,5$, причому, чим більші ускладнення розряду іонів металів, тим менше величина α , тим з більшою перенапругою відбувається виділення металу.

1.1.5. Фазова перенапруга

Завершальною стадією катодного відновлення металів є стадія побудови кристалічної ґратки металу, тобто утворення нової фази. Якщо ця стадія є сповільненою, а всі інші стадії відбуваються з великою швидкістю, то перенапруга, що виникає, називається *фазовою* або *кристалізаційною*.

Термін *електрокристалізація* вживається по аналогії з терміном *кристалізація*, яка пов'язана з появою твердої кристалічної фази з перенасиченого розчину.

Побудова нової фази при електроосажденні металів починається з утворення і росту три- і двовимірних кристалічних зародків.

Двовимірні зародки головним чином утворюються на металах-основах тієї ж природи, що і метал, який осаджується. Після утворення двовимірного зародка спостерігається моношарове заповнення грані, після закінчення якого знову утворюється двовимірний зародок. Таким чином, процес росту періодично повторюється: утворення зародка – заповнення грані – утворення зародка і т.д. Тривимірні зародки завжди утворюються на чужорідних металах-основах або на пасивних однойменних основах. Їх подальше зростання відбувається з утворенням двовимірних зародків.

Електрокристалізація металу може відбуватися і без утворення зародків, якщо метал основи має дефекти кристалічної ґратки. Основну роль при рості кристала в цьому випадку відіграють гвинтові дислокації, кількість яких може досягати 10^9 – 10^{12} на 1см^2 поверхні.

Теорія процесу утворення кристалічних зародків металів базується на тих же закономірностях, що й інші фазові перетворення, пов'язані з появою твердої кристалічної фази, наприклад з пересиченого розчину, тільки роль пересичення виконує перенапруга.

Структура покриття дрібно- чи крупнокристалічна залежить від співвідношення швидкості утворення центрів кристалізації – тривимірних зародків і швидкості їх росту. Якщо швидкість утворення зародків велика в порівнянні зі швидкістю їх росту, то покриття має дрібнокристалічну структуру. В свою чергу швидкість утворення центрів кристалізації залежить від величини перенапруги: чим вона більша, тим більше утворюється центрів кристалізації, тим більш дрібнокристалічну структуру має покриття.

Таким чином, структура гальванічного покриття визначається головним чином перенапругою катодної реакції.

1.1.6. Вплив складу електроліту і умов електролізу на властивості покриття і швидкість їхнього осадження

Властивості гальванічних покриттів у значній мірі визначаються тим, який вибрано електроліт для їх нанесення: на основі простих гідратованих чи комплексних іонів. Вибір того чи іншого типу електроліту проводиться залежно від вимог до структури покриття, до швидкості нарощування осаду, а також з урахуванням складності конфігурації поверхні.

В загальному вигляді до складу простих електролітів входять такі компоненти: основний компонент, що постачає іони металу; електропровідна добавка; буфер; депасиватор анодного процесу; ПАР. Основний компонент вводить у вигляді солі металу, який осаджується на катоді. Частіше використовуються сульфати або хлориди металів. У ряді електролітів використовують також борфториди, кремнієфториди, сульфамати тощо.

Для підвищення електропровідності вводять кислоту або сіль лужного (лужноземельного) металу, що містить аніон, однойменний з аніоном основної солі. Наприклад, якщо основна сіль – сульфат, то електропровідною добавкою служать H_2SO_4 , Na_2SO_4 , MgSO_4 тощо.

Проходження реакції виділення водню в слабкокислому або нейтральному середовищі викликає залужування прикатодного шару, що може призвести до утворення гідроксидів, які включаються в покриття і погіршують його якість. Щоб уникнути цього явища, до складу електроліту вводять буферну добавку, що забезпечує підтримку pH на заданому рівні. В ролі буфера може виступати слабка кислота, наприклад борна H_3BO_3 , або буферна суміш, яка містить слабку кислоту і її сіль, що добре дисоціює, наприклад оцтову кислоту CH_3COOH і ацетат натрію CH_3COONa .

Для забезпечення нормальної роботи анодів до складу електроліту при необхідності вводять депасиватори, які перешкоджають утворенню на поверхні анода пасивної плівки. В кислих електролітах роль депасиваторів виконують хлориди.

Важливу роль при отриманні покриттів з кислих електролітів відіграють поверхнево-активні речовини. При виділенні олова, кадмію, свинцю, цинку у відсутності поверхнево-активних речовин покриття осаджуються губчастими або шорсткуватими. Для осадження дрібнокристалічних і компактних мідних і нікелевих покриттів присутність поверхнево-активних речовин необов'язкова, їх використовують лише для одержання блискучих осадів.

Як уже відзначалося, структура покриття обумовлюється величиною перенапруги, з якою відбувається виділення металу на катоді. Метали за величиною перенапруги їх виділення з розчинів на основі простих гідратованих іонів поділяються на три групи (табл.1.1).

Таблиця 1.1 – Класифікація металів за значенням перенапруги при їх виділенні з розчинів простих солей

№ групи	Метал	Перенапруга, В	Струм обміну, А/см ²	Середні розміри зерен осаду, мкм
1	Ag, Pb, Cd, Sn	0 – n 10 ⁻³	10 ⁻¹ –10 ⁻³	>10
2	Bi, Cu, Zn	n·10 ⁻²	10 ⁻³ –10 ⁻⁵	1–10
3	Co, Fe, Ni	n·10 ⁻¹	10 ⁻⁸ –10 ⁻⁹	<0.1

Метали, що входять до першої групи, виділяються з перенапругою, яка не перевищує тисячних часток вольт, тому осад цих металів мають грубу структуру, губчасті, порошкоподібні. Компактні покриття можна отримати тільки при додаванні до електроліту добавок поверхнево-активних речовин.

Вісмут, мідь і цинк належать до другої (проміжної) групи, для якої перенапруга складає декілька десятків мілівольт, що зумовлює утворення більш тонкої структури покриття. Особливо це стосується покриттів міддю, які осаджуються компактними навіть за відсутності в розчині поверхнево-активних речовин. Краща структура мідних покриттів у порівнянні з цинковими пояснюється меншими значеннями струму обміну.

Перенапруга при виділенні металів третьої групи досягає кількох десятих часток вольт, тому ці метали утворюють щільні дрібнокристалічні покриття.

Якщо метал знаходиться в розчині у вигляді простих гідратованих іонів, то на величину перенапруги і на характер утворення осаду впливає також природа аніона солі. Встановлено, що перенапруга зменшується з переходом від одного аніона до іншого в такій послідовності:



відповідно в тому самому напрямі збільшується тенденція до утворення осадів з більш грубою структурою.

Якщо метал знаходиться в розчині у вигляді комплексних іонів, величина перенапруги визначається не стільки природою металу, скільки

природою ліганду, координаційним числом та стійкістю комплексних іонів, величиною і знаком їх заряду. Відновлення металів з комплексних електролітів супроводжується як правило значно більшою перенапругою, що сприяє осадженню дрібнокристалічних покриттів.

Присутність у розчині, крім іонів металу, що розряджається, “індиферентних” катіонів, які входять до складу електропровідних добавок, буферів та депасиваторів, збільшує перенапругу при виділенні металів. У водних розчинах “сторонніми” катіонами також є і іони водню. Збільшення їх концентрації призводить як правило до зростання металевої перенапруги.

Найбільший вплив на структуру і якість покриттів чинять поверхнево-активні речовини, в присутності яких спостерігається різке гальмування катодного виділення металів, яке М. О. Лошкар'євим названо адсорбційною поляризацією. Згідно з цією теорією виникнення поляризації викликано заповненням поверхні електрода шаром адсорбованої ПАР, який створює додатковий енергетичний бар'єр, внаслідок чого зростають ускладнення розряду іонів металу. Перенапруга значно зростає і осад стає дрібнокристалічним. Суть адсорбційної поляризації пояснюється схемою, наведеною на рис. 1.2.

Дія ПАР виявляється в певній області потенціалів. При порівнянні кривих 1 і 1' (без ПАР і в їхній присутності) видно, що при додаванні ПАР швидкість виділення металу стає, по-перше, значно меншою від тієї, що спостерігається до введення добавки, і, по-друге, незалежною в широкій області потенціалів від катодного потенціалу. Після того як досягається певний (звичайно дуже негативний потенціал), швидкість виділення починає різко зростати і хід кривої 1' стає ідентичним ходу кривої 1. Подані на рис.1.2 електрокапілярні криві (2 і 2') і крива диференційної ємності 3 показують, що дія добавки припиняється при досягненні потенціалу її десорбції. Слід відзначити, що дія ПАР специфічна, тобто одні й ті ж добавки неоднаково впливають на електроосадження металів. Наприклад, столярний клей і желатин сприяють осадженню з електролітів на основі простих гідратованих іонів щільних дрібнокристалічних осадів олова, свинцю, кадмію, але ці ж добавки погіршують якість мідних і нікелевих покриттів.

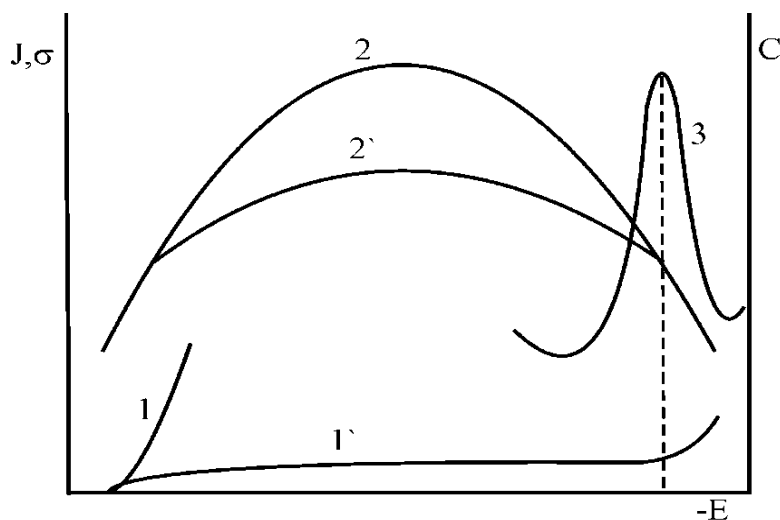


Рисунок 1.2 – Поляризаційні криві, що ілюструють суть адсорбційної поляризації: 1 – виділення металу в звичайних умовах; 1' – в умовах утворення адсорбційної плівки; 2 – електрокапілярні криві в чистому розчині; 2' – в розчині з поверхнево-активною речовиною, яка утворює плівку; 3 – смісна крива з піком десорбції добавки.

Підвищення температури зменшує інгібіторну дію ПАР. Це пов'язано з частковою або повною десорбцією добавок органічних речовин з поверхні електрода. В деяких випадках зсув потенціалу в електронегативний бік може призвести до відновлення самих ПАР з утворенням продуктів, які гальмують катодний процес сильніше, ніж сама добавка.

Продукти електрохімічних перетворень (відновлення на катоді і окиснення на аноді) органічних речовин з часом накопичуються в електроліті і негативно впливають на процес електрокристалізації, тобто виступають як шкідливі домішки.

Поверхнево-активні речовини можуть механічно захоплюватися і таким чином потрапляти в катодний осад. Це призводить до суттєвої зміни фізико-механічних властивостей гальванічних покриттів: підвищення електричного опору, зростання внутрішньої напруги, погіршення паяння та ін.

Окрім поліпшення структури покриттів, органічні добавки при катодному виділенні металів виконують ряд інших функцій: вирівнюють мікрорельєф поверхні (вирівнювачі), сприяють осадженню блискучих покриттів (блискоутворювачі), знижують внутрішні напруги покриття, поліпшують видалення пазирів водню, перешкоджаючи тим самим появі пітингу (антипітингові). Зважаючи на це, в сучасних гальванічних процесах

використовують композиції органічних добавок, кожна з яких виконує певну функцію.

На структуру і властивості металевих покриттів, крім складу електроліту, впливають густина струму, температура, перемішування розчину, «поштовх» струму, реверсування.

З ростом густини струму зростає перенапруга катодної реакції, що сприяє осадженню більш дрібнокристалічних покриттів. Характер зміни електродної поляризованості залежить від природи перенапруги. Якщо перенапруга пов'язана з ускладненнями стадії переносу електрона, то зі зростанням густини струму поляризованість падає. Розсіювальна здатність електроліту при цьому погіршується. Зі зростанням густини струму збільшується перенапруга дифузійна або хімічна, поляризованість зростає, завдяки чому розсіювальна здатність електроліту поліпшується.

Густина струму, вихід за струмом, величина електрохімічного еквівалента металів визначають продуктивність процесу. Водночас підвищення густини струму обмежено граничним її значенням, за яким осаджуються темні шорсткуваті покриття («підпал»).

Дія температури і перемішування проявляється однаково. Ці фактори сприяють підвищенню граничної густини струму, але погіршують розсіювальну здатність електроліту і роблять осад більш крупнокристалічними.

При виборі того або іншого режиму електролізу необхідно виходити зі складності конфігурації деталей, вимог до дрібнокристалічності покриттів і до швидкості їх нарощування.

Суттєву роль при катодному виділенні металів відіграють умови електролізу, до яких відносяться: густина струму, температура, перемішування, наявність нестационарних режимів.

Як виходить з кінетичних закономірностей катодних реакцій, зростання густини струму призводить до підвищення металеві перенапруги, а це в свою чергу сприяє збільшенню числа центрів кристалізації і формуванню щільних дрібнокристалічних покриттів. Від густини струму і виходу за струмом залежить також швидкість виділення металу на катоді. Чим вище густина струму і вихід за струмом, тим більша продуктивність процесу. Для кожного процесу існує допустима густина струму, вище якої якість покриття різко погіршується, а вихід за струмом падає. Максимально допустима густина струму визначається складом електроліту, концентрацією іонів металу, що розряджаються, температурою електроліту та умовами проведення електролізу.

Підвищення температури і перемішування електроліту сприяють зростанню робочих густин струму, тобто інтенсифікації процесу електроосадження металів.

При нагріванні електроліту зростають катодний та анодний виходи за струмом, підвищується розчинність солей металів та електропровідність розчинів, зменшуються внутрішні напруги. Разом з цим підвищення температури і перемішування призводять до зниження металевої перенапруги, внаслідок чого осадки стають більш крупнокристалічними, погіршується розсіювальна здатність електролітів, знижується воднева перенапруга, тобто зростає виділення водню, поліпшується перебіг побічних реакцій виділення домішок, зростає випарювання електроліту через дзеркало ванни, посилюються процеси гідролізу, окиснення компонентів, карбонізації розчину, знижується стійкість електроліту, спостерігається його розклад. Застосування підігріву або перемішування, окрім того, потребує ускладнення устаткування і збільшення енергетичних витрат.

Разом з тим є процеси, які без підігріву або перемішування розчинів, стають неможливими. Наприклад, для отримання блискучих нікелевих покриттів потрібні як підігрів, так і інтенсивне перемішування електроліту; якісні хромові чи олов'яні покриття (зі станнатного електроліту) осаджуються тільки в певному температурному режимі.

Перемішування електроліту також сприяє видаленню бульбашок водню з поверхні деталей, забезпечує рівномірність доставки вирівнюючих та блискоутворюючих добавок до поверхні катода. При електролітичному утворенні сплавів підігрів і перемішування широко використовуються для отримання сплавів заданого складу.

Таким чином, підігрів і перемішування відносяться до найважливіших факторів, які впливають на процеси електроосадження металів і сплавів.

До нестаціонарних режимів електролізу відносять імпульсний струм, реверсування струму, «поштовх» струму, різні форми періодичного струму.

При застосуванні *імпульсного струму* під час імпульсу густина струму підвищується, одночасно підвищується перенапруга, стимулюючи утворення центрів кристалізації, тобто формується дрібнокристалічне покриття. За період паузи відбувається вирівнювання концентрації іонів металу в прикатодному шарі, що дозволяє підвищити амплітуду імпульсу, тобто регулювання параметрів імпульсного режиму дає можливість керувати швидкістю осаження і структурою гальванічного покриття.

Реверсування струму – це періодична зміна його полярності з негативної на позитивну і навпаки. Співвідношення катодного і анодного періоду звичайно складає $t_k : t_a = 10 : 1$ або $20 : 1$ (в секундах), тобто деталь 10–20 с є катодом, на її поверхні осаджується покриття і 1–2 с вона працює анодом і частина покриття розчиняється. За анодний період відбувається, по-перше, вирівнювання мікрорельєфу покриття, оскільки воно в першу чергу розчиняється з мікровиступів. По-друге, в приелектродному шарі вирівнюється концентрація іонів, що розряджаються. Завдяки цьому стає можливим підвищення густини струму, що в свою чергу забезпечує покращення структури покриття. Таким чином, реверсування струму позитивно впливає як на продуктивність процесів електроосадження металів, так і на структуру гальванічних осадів. Використання реверсивного струму не рекомендується для металів, на яких під час анодного періоду можуть утворюватися пасивні плівки (наприклад нікель), а також для металів, що відновлюються переважно з дифузійною перенапругою (метали першої групи). Усунення і без того незначної перенапруги призводить до осадження покриттів з грубою структурою.

“Поштовх” струму – це короткочасне підвищення його величини до значень, що в 3–4 рази перевищують робочу густину струму. Завдяки такому підвищенню густини струму різко зростає значення перенапруги, виникає багато центрів кристалізації, тобто створюється основа для формування дрібнокристалічного покриття. *“Поштовх”* струму здійснюється за короткий час (20–40 с), оскільки густина струму *“поштовха”* значно перевищує граничну густину струму і тривале її використання призведе до погіршення якості покриття. Окрім цього, *“поштовх”* струму в деяких випадках застосовують для забезпечення міцного зчеплення покриття з основою.

З наведеного вище виходить, що фактори, пов’язані з режимом електролізу, дозволяють впливати як на структуру покриття, так і на швидкість їх осадження, але вирішальну роль в регулюванні і керуванні цими величинами відіграє склад електроліту.

1.1.7. Сумісний розряд іонів. Електролітичні сплави

Суміщеними називаються електрохімічні реакції, які одночасно перебігають на електроді і об’єднані спільністю електродного потенціалу. Прикладами суміщених реакцій в гальванотехніці є сумісне виділення металу і

водню або двох чи більше металів на катоді, сумісне виділення кисню і хлору на аноді тощо.

Умовою перебігу суміщених реакцій є тотожність їх електродних потенціалів (потенціалів під струмом E_j , тобто:

$$E_{j(1)} = E_{j(2)} = E_{j(3)} = \dots = E_{j(n)}.$$

В свою чергу потенціал електрода складається з рівноважного потенціалу і перенапруги

$$E_j = E_p + \eta.$$

Враховуючи це, умову сумісного перебігу двох реакцій на електроді можна подати рівнянням

$$E_{0(1)} + \frac{RT}{z_1 F} \ln a_1 + \eta_1 = E_{0(2)} + \frac{RT}{z_2 F} \ln a_2 + \eta_2 \quad (1.16)$$

Сумісне виділення металу і водню є найбільш поширеним випадком сумісних реакцій і має велике практичне значення. Оскільки виділення металу є основною реакцією, то побічне виділення водню призводить до зайвих витрат електроенергії. Окрім того, бульбашки водню адсорбуються на поверхні металу і перешкоджають його росту в цих місцях. Після видалення бульбашок в покритті залишаються пори. При сильному газовиділенні поруватість може бути значною і мати вигляд цятки, які щільно покривають поверхню (пітинг). Сумісне виділення металу і водню призводить також до наводнювання як покриття, так і основного металу, внаслідок чого різко погіршуються механічні властивості металу, спостерігається так звана «воднева крихкість».

Сумісні реакції виділення металу і водню перебігають незалежно одна від одної, тобто так, наче кожна з них є єдиним процесом, який відбувається на даному електроді. Для таких процесів сумарну поляризаційну криву можна отримати алгебраїчним додаванням струмів поляризаційних кривих окремих реакцій.

Розглянемо два найбільш поширених випадки сумісного виділення металу і водню.

Перший випадок: метал виділяється з невеликою перенапругою, а водень на даному металі – зі значною перенапругою (наприклад, сумісне виділення цинку і водню). На рис.1.3 зображені відповідні поляризаційні криві. В області потенціалів від $E_{p(H_2)}$ до $E_{p(M)}$ відбувається тільки виділення водню. Починаючи з $E_{p(M)}$ на електроді відбуваються обидві реакції.

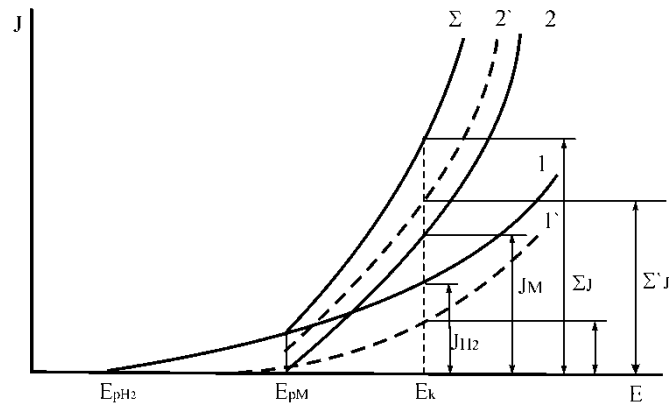


Рисунок 1.3 – Поляризаційні криві виділення водню (1), металу (2) і сумарна крива (Σ)

Сумарну криву отримують додаванням ординат першої і другої кривих при однаковому значенні потенціалу

$$j_{\Sigma} = j_M + j_{H_2}$$

Вихід за струмом для металу розраховують як

$$BC = \frac{j_M}{j_M + j_{H_2}} = \frac{j_M}{j_{\Sigma}}$$

Підвищення виходу за струмом можна досягти зміщенням рівноважного потенціалу водню в негативний бік внаслідок підвищення рН розчину

$$E_{p(H_2)} = -0,059 \cdot pH,$$

а також за рахунок збільшення перенапруги виділення водню (рис.1.3, крива $1''$).

Аналогічний результат можна отримати при зменшенні перенапруги виділення металу (рис. 1.3, крива $2'$) і зсуву його потенціалу в позитивний бік. З поляризаційних кривих, наведених на рис. 1.3, видно, що чим більшою є густина струму, тим більшою стає частка j_M у сумарному значенні j_{Σ} і тим меншою частка j_{H_2} . Таким чином, у розглянутому випадку з підвищенням катодної густини струму вихід металу за струмом зростає.

Другий випадок: метал виділяється з великою перенапругою, а перенапруга виділення водню на даному металі низька, наприклад, сумісне виділення хрому і водню (див. рис.1.4). Тут також в області потенціалів між $E_{p(H_2)}$ і $E_{p(M)}$ має місце тільки виділення водню, а сумісно реакції перебігають при потенціалах, більш негативних за $E_{p(H_2)}$.

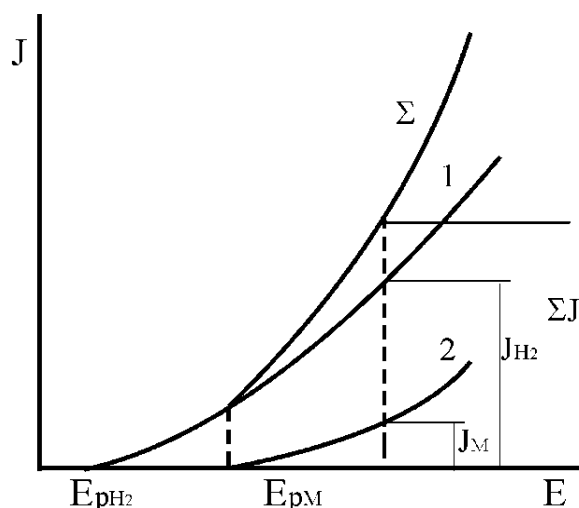


Рисунок 1.4 – Криві залежності розряду водню(1) з невеликою перенапругою на металі, а метала з великою перенапругою (2).

Сумарна швидкість процесу складає

$$j_{\Sigma} = j_M + j_{H_2}.$$

але частка j_M є значно меншою за частку j_{H_2} .

Підвищенню виходу за струмом металу будуть сприяти ті ж самі фактори, що і в першому випадку, але на відміну від нього з ростом густини струму вихід металу за струмом зменшується.

Важливе практичне значення сумісні реакції мають при електролітичному отриманні сплавів. Згідно з рівнянням (1.16) зблизити потенціали виділення металів можливо шляхом зміни активності іонів металів у розчині і величини перенапруги окремих реакцій.

Просте розбавлення електроліту або збільшення його концентрації навіть у 10 разів змінює потенціал двовалентного металу приблизно на 30 мВ, тобто таким способом можна зблизити електродні потенціали тільки тих металів, які мають приблизно однакові стандартні потенціали, наприклад олово і свинець, нікель і кобальт.

Якщо стандартні потенціали суттєво відрізняються, то за рахунок зміни концентрації простих гідратованих іонів металів зблизити рівноважні потенціали неможливо. В такому випадку зближення потенціалів можна досягти підвищенням перенапруги для метала, що має більш позитивний потенціал, і зменшення перенапруги для металу з більш негативним потенціалом.

Аналогічний результат можна отримати, якщо змінити концентрацію іонів, що розряджаються, за допомогою комплексоутворення. Комплексоутворення дозволяє істотно змінити активність іонів металів у розчині. Для зближення потенціалів виділення металів ліганд добирають таким чином, щоб більш позитивний метал зв'язати в більш міцний комплекс або в комплекс, який розряджається зі значним гальмуванням, тоді як більш негативний метал при цьому бажано зв'язати в менш міцний або ж комплекс, розряд якого відбувається без ускладнень. Особливо ефективними в цьому відношенні є полілігандні електроліти. В цих електролітах умови сумісного виділення створюються за допомогою зв'язування металів у змішані комплекси.

На величину перенапруги при виділенні металів можна вплинути також додаванням до розчину спеціально відібраних поверхнево-активних речовин. Крім того, необхідно враховувати, що при утворенні електролітичних сплавів типу «твердий розчин» або «інтерметалева сполука», електродні реакції впливають одна на одну. Цей вплив проявляється в ефектах деполяризації або надполяризації.

Деполяризація являє собою зсув потенціалу виділення металу в бік більш позитивних значень у порівнянні з виділенням того ж металу при його самостійному осадженні. Пояснюється це зменшенням парціальної молярної вільної енергії компонентів при сплавоутворенні завдяки спільній побудові кристалічної ґратки. Частіше за все деполяризація має місце при утворенні сплаву типу «твердий розчин».

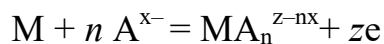
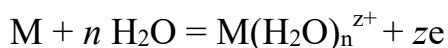
Надполяризацією називають зсув потенціалу металу при виділенні його в сплав у бік більш негативних значень у порівнянні з роздільним осадженням і пояснюють зменшенням концентрації іонів одного металу в подвійному електричному шарі через впровадження в подвійний шар іонів другого металу, зростанням швидкості пасивування одного компонента в результаті впливу другого компонента тощо.

Зазначені ефекти сприяють зближенню потенціалів сплавоутворення за умови, що більш позитивний метал виділяється в сплав з надполяризацією, а менш позитивний – з деполяризацією.

1.1.8. Анодна поведінка металів в гальванічних процесах

Аноди, що використовуються при електроосадженні металів і сплавів, можна поділити на розчинні і нерозчинні. Більш поширеними є розчинні аноди,

які виготовляють з того ж металу чи сплаву, осадження якого здійснюється на катоді. При розчиненні анода електроліт поповнюється простими гідратованими чи комплексними іонами:



Для того щоб концентрація іонів, які розряджаються, в електроліті протягом електролізу не змінювалася, потрібен баланс катодного і анодного виходів за струмом, тобто кількість іонів, що поступає в розчин за рахунок розчинення анода, повинна бути такою ж, як і кількість іонів, що розряджаються на катоді. На жаль, на практиці однаковий катодний і анодний виходи за струмом спостерігаються рідко, в більшості випадків анодний вихід за струмом перевищує катодний. Це призводить до того, що концентрація іонів металу в розчині поступово збільшується, що є також небажаним явищем, оскільки можлива кристалізація солей із розчину, погіршується якість покриття тощо. В таких випадках використовують нерозчинні аноди, які комбінують з розчинними.

Розглянемо анодну поведінку металів за допомогою поляризаційної кривої, зображеної на рис. 1.5.

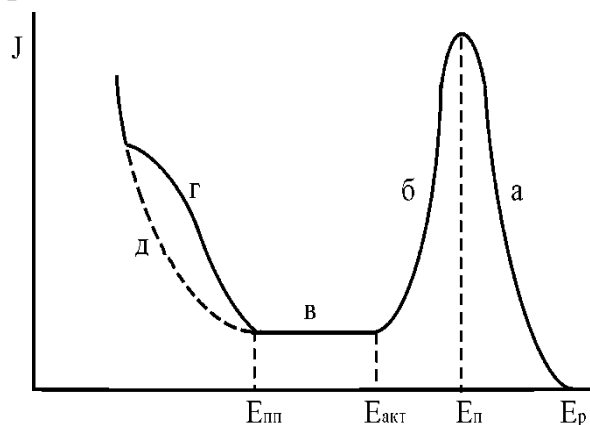


Рисунок 1.5 – Поляризаційна крива анодної поведінки металів

При зміщенні потенціалу анода в позитивний бік від рівноважного (або стаціонарного) значення спостерігається зростання швидкості розчинення металу з утворенням звичайних для нього іонів, тобто область *a* – це область активного розчинення анода.

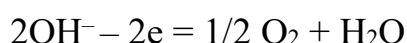
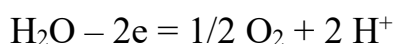
При досягненні певного значення потенціалу E_p (потенціал пасивації) густина струму різко зменшується, відбувається перехід анода до пасивного стану (область b). Причиною пасивації є утворення адсорбційних або фазових оксидних плівок на поверхні анода. На користь плівкової теорії пасивності свідчить той факт, що потенціал пасивації металу залежить від рН так само, як і рівноважний потенціал металоксидного електрода, тобто

$$E_p = \text{const} - 0,059 \text{ рН.}$$

У досить широкому інтервалі потенціалів (область v) густина струму, а отже і швидкість розчинення, майже не змінюються, лишаючись дуже малими. При потенціалі $E_{\text{акт}}$ метал вже пасивний, але його ще можна перевести в активний стан при відхиленні потенціалу в бік більш електронегативних значень.

У пасивному стані розчинення металу здійснюється тільки через пори в плівці, тому залежно від суцільності плівки швидкість розчинення має більше чи менше значення. При потенціалах більш позитивних, ніж $E_{\text{пп}}$, швидкість розчинення знову зростає (область z), оскільки розчинення металу відбувається через дефекти пасивної плівки до іонів з вищого ступеню окиснення.

Ця зона потенціалів називається областю перепасивації або транспасивності. Потенціал $E_{\text{пп}}$, за яким метал з області пасивного стану вступає в область транспасивності, називається потенціалом депасивації. При подальшому зсуві потенціалу анода в позитивний бік на аноді починається окиснення молекул води або іонів OH^- з виділенням кисню (область d):



Якщо метал не має кількох ступенів окиснення, то область пасивного стану анода простягається безпосередньо до потенціалу виділення кисню. Таким чином, однією з причин пасивації анода є утворення на його поверхні плівки, що складається зі сполук металу з киснем (оксидів, гідроксидів), або блокування поверхні анода молекулами газоподібного кисню. Утворенню такої плівки перешкоджають, наприклад, хлорид-іони, додавання яких до розчину в значній мірі активізує анодне розчинення, тобто іони Cl^- виступають як депасиватори анодного процесу.

Другою причиною гальмування анодного розчинення металу може бути утворення сольової пасивної плівки. Сольова пасивація виникає внаслідок

сповільненості стадії дифузії іонів від поверхні електрода вглиб розчину і утворення на поверхні анода плівки, яка перешкоджає його розчиненню. Запобігти утворенню такої плівки можна за допомогою перемішування, підігріву електроліту або зниження концентрації іонів металу в розчині. Сольова пасивність анода характерна також для комплексних електролітів, в яких поверхня анода може блокуватися плівкою важкорозчинних солей, через які проходить утворення комплексних сполук. Наприклад, при розчиненні мідного анода в ціанідному електроліті міднення пасивація може виникнути внаслідок випадання на його поверхні солі CuCN



Якщо ж в електроліті достатня концентрація вільного ціаніду, то пасивна плівка не утворюється



Таким чином, депасиватором анодного процесу в комплексному електроліті виступає надлишок вільного ліганду.

Нерозчинним анодом може служити будь-який метал, потенціал якого в умовах електролізу знаходиться в межах $E_{\text{акт}} - E_{\text{пп}}$, а поверхня захищена пасивною плівкою з достатньо високою щільністю. Наприклад, у лужних електролітах залізо і його сплави легко пасивуються і тому їх використовують як анодний матеріал при електрохімічному знежиренні. При хромуванні нерозчинні аноди виготовляють зі свинцю, який при роботі електроліту знаходиться в пасивному стані внаслідок утворення на його поверхні стійкої плівки оксидів і хроматів свинцю. Пасивні плівки на свинці мають непогану електронну провідність, тому їх наявність на поверхні анода не перешкоджає виділенню кисню і не підвищує напругу на ванні. Як нерозчинні аноди в гальванотехніці використовуються також графіт, корозійностійка сталь, сучасні аноди на титановій основі – титан-діоксидмарганцеві (ТДМА) і оксидно-рутенієві титанові аноди (ОРТА). Сам титан без активного шару з цією метою не використовують через утворення на його поверхні пасивних плівок зі значним електричним опором, що призводить до зростання напруги на ванні. При використанні нерозчинних анодів необхідне постійне коригування електроліту.

Таким чином, якщо виділення металу на катоді відбувається зі значним виходом за струмом, аноди повинні підтримуватися в активному стані, для чого

до складу розчину вводять депасиватори або прискорюють відведення продуктів анодної реакції від електрода вглиб розчину.

Якщо ж катодний вихід за струмом значно менший за анодний, аноди навпаки необхідно перевести в пасивний або напівпасивний стан. Можливе також використання комбінації розчинних і нерозчинних анодів. У деяких процесах періодично здійснюють заміну розчинних анодів на нерозчинні.

1.2. Розподіл струму і металу на електродах

1.2.1. Загальні положення

При електрохімічному нанесенні металевих покриттів навіть на плоских катодах, розташованих на однаковій відстані від анодів, густина струму і товщина покриття розподіляються нерівномірно: на кутах і краях густина струму значно більша за розрахункову, а в середній частині – менша. Ще в більшій мірі розсіювання струму і металу спостерігається при покритті профільованих виробів, що мають значні виступи і поглиблення.

Здатність гальванічних електролітів до певного розподілу товщини покриття по поверхні виробів називається *розсіювальною здатністю* (РЗ).

Вибір типу електроліту, оптимальної концентрації компонентів, що входять до його складу, а також режиму електролізу здійснюється з урахуванням можливості одержання якомога більш рівномірних за товщиною покриттів на різних ділянках поверхні виробів.

Нерівномірність товщини гальванічних покриттів на різних ділянках поверхні виробів складної конфігурації пояснюється, насамперед, неоднаковим електричним опором електроліту між анодом і різними катодними ділянками, а отже, різною густиною струму на цих ділянках.

При зануренні в будь-який електроліт двох електродів однакових розмірів спостерігається проходження струму не тільки по головних силових лініях, що йдуть від одного електрода перпендикулярно до іншого, але і по додаткових силових лініях. Розрахований електричний опір менший, ніж це відповідає перетину електроліту, розташованого між двома електродами.

Переважає осадження чи розчинення металів на кутах, краях і випуклих місцях електродів викликано так званим *крайовим ефектом*. Його виявлення можна спостерігати на розчинних анодах гальванічних ванн (рис. 1.6).

Якщо електроди не повністю перетинають електроліт, то залежно від відстані між електродами і стінками електролізера, між нижніми краями

електродів і дном ванни, між верхніми краями електродів і рівнем електроліту, силові лінії будуть у більшій чи меншій мірі концентруватися на краях електродів і огинати їх (рис.1.7).

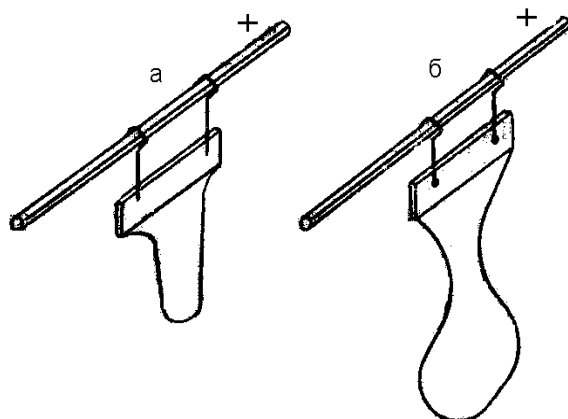


Рисунок 1.6 – Проявлення крайового ефекту при розчиненні анодів: а – при нормальному завішуванні анодів; б – при глибокому завішуванні анодів.

Тільки у випадках коаксіального розташування електродів або на паралельних плоских електродах, що повністю перетинають однорідний за складом електроліт, можна одержати рівномірний розподіл силових ліній. При електролізі спостерігається

більша рівномірність розподілу струму в порівнянні з тим розподілом, що визначається розташуванням електродів у електролізері відносно один одного.

Ступінь перерозподілу струму і металу на поверхні катоду (анода) при електролізі в бік більшої рівномірності характеризує *макророзсіювальну здатність* електроліту. Макророзсіювальна здатність може бути оцінена процентним співвідношенням між найбільшою і найменшою товщиною покриття на різних ділянках виробу.

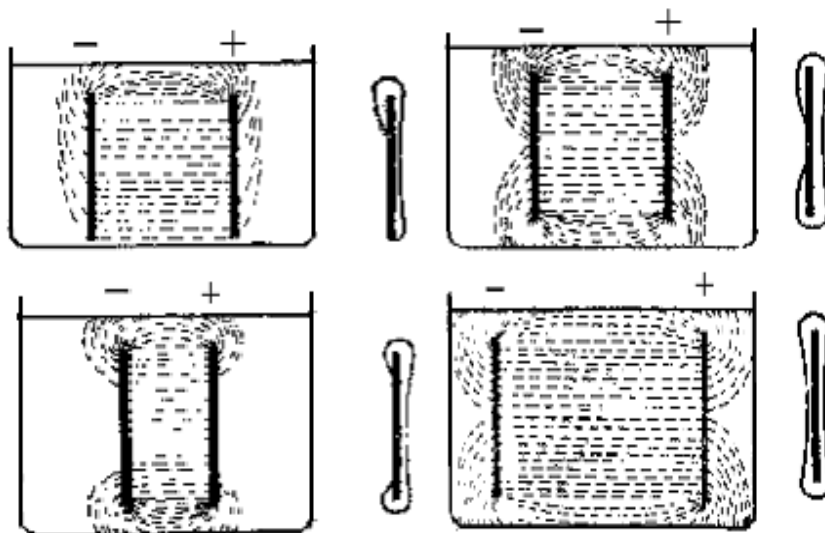


Рисунок 1.7 – Схема розподілу силових ліній на електродах при різному положенні їх в електроліті

Поверхня деталей характеризується певною шорсткістю, тобто її мікропрофіль має поглиблення і піки. Товщина покриття в цих місцях також є

різною. Різниця в товщині покриття в поглибленнях і на виступах мікропрофілю є оцінкою *мікророзсіювальної здатності*.

Вперше вивчення впливу різноманітних факторів на рівномірність розподілу металу на виробках, що покриваються, було проведено Херінгом і Блюмом у 1923 р.

В гальванотехніці для оцінки технологічної характеристики електролітів закріпилися такі поняття як *первинний* і *вторинний* розподіли струму.

Первинним розподілом струму називають такий розподіл, що визначається тільки розмірами електродів і відстанню між ними в електроліті. Такий розподіл можливий за відсутності катодної поляризації або при однаковій поляризації на різних катодних ділянках, а також при обробці змінним струмом такої частоти, при якій поляризація зведена до мінімуму. Первинний розподіл звичайно позначають як K_1 , що відповідає співвідношенню відстані від анода до різних катодних ділянок

$$K_1 = l_6/l_d,$$

де l_6 – відстань від анода до ближньої ділянки катода; l_d – відстань від анода до дальньої ділянки катода.

Електролітичне відновлення металу, як відомо, супроводжується змінами катодного потенціалу відповідно до існуючої густини струму на окремих ділянках виробів.

Вторинним розподілом струму називають фактичний розподіл струму, який залежить не тільки від геометричних параметрів електродів і їх взаємного розташування, а головним чином від природи і складу електроліту, режиму процесу. Вторинний розподіл струму в будь-якому електроліті завжди більш рівномірний, ніж первинний. Розподіл металу по поверхні катода визначається не тільки вторинним розподілом струму, але й характером зміни виходу за струмом від густини струму.

Вторинний чи фактичний розподіл струму позначають через співвідношення j_6/j_d , де j_6 – густина струму на ближній катодній ділянці, а j_d – густина струму на дальній катодній ділянці.

Розподіл металу, тобто співвідношення маси (товщини) осадженого металу на різних катодних ділянках, позначають через K_2 :

$$K_2 = \Delta m_d/\Delta m_6,$$

де Δm_d – маса осадженого металу на дальній ділянці катода; Δm_b – маса осадженого металу на ближній ділянці катода.

1.2.2. Фактори, що впливають на розсіювальну здатність електролітів

Розподіл струму і металу на різних ділянках поверхні профільованих виробів визначається електрохімічними факторами, характерними для даного складу електроліту, режимом електролізу та геометричними параметрами, обумовленими розмірами і формою електродів, а також їх відносним розташуванням в електролізері. Одночасний облік усіх факторів, що визначають розподіл струму на електродах, практично неможливий. Вплив електрохімічних факторів доцільно розглядати ізольовано, без накладання на них геометричних параметрів.

Для з'ясування факторів, що впливають на вторинний розподіл струму і розподіл металу, розглянемо дві катодних ділянки, що знаходяться від анода на різній відстані. В процесі проходження струму катодний потенціал зміщується вбік електронегативних значень, причому зсув потенціалу буде більший біля тієї ділянки катода, де густина струму вища. Можна прийняти, що підвищенню потенціалу на ближній ділянці катода відповідає еквівалентне підвищення опору на тій же ділянці. Внаслідок цього густина струму на ближній ділянці катода буде зменшуватися, але це призводить до зворотного зсуву потенціалу і деякому підвищенню густини струму і так продовжується до встановлення деякого рівноважного стану. В результаті цього розподіл густини струму стає більш рівномірним, ніж при первинному розподілі.

Зміну потенціалу від густини струму виражають величиною $\partial E / \partial j$, яку називають поляризованістю. Чим більшою є ця величина, тим більш рівномірним є розподіл густини струму по поверхні катода. Крім поляризованості на розподіл струму впливає також електропровідність розчину κ . В реальних умовах вторинний розподіл струму характеризується залежністю

$$j_b / j_d = f(\partial E / \partial j, \kappa, K).$$

Добуток $\kappa \cdot |\partial E / \partial j|$ розглядають як показник розсіювальної здатності електроліту за струмом, що має розмірність довжини. Вплив геометричних параметрів враховується коефіцієнтом K , який являє собою відношення відстаней між анодом і окремими ділянками катода. Питома електропровідність

η є для даного електроліту величиною сталою, тому визначальним фактором є поляризованість $|\partial E/\partial j|$, і вплив її можна простежити на основі двох поляризаційних кривих (рис. 1.8).

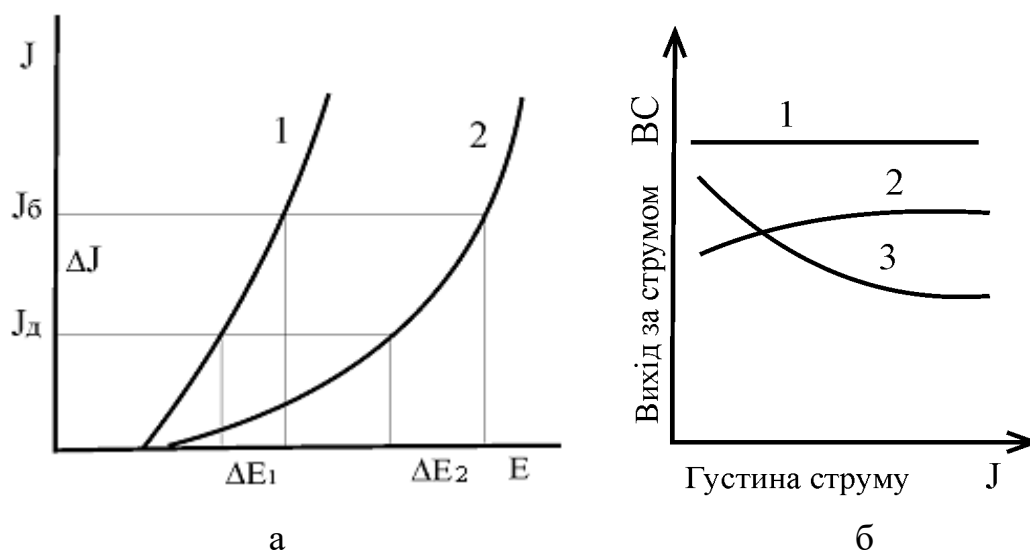


Рисунок 1.8 – Залежність густини струму від катодної поляризації (а) і виходу за струмом від густини струму (б) при електросадженні металів

Крива 1 (рис.1.8,а) відноситься до випадку, коли потенціал катода змінюється при зміні густині струму незначно, крива 2 – до випадку, коли потенціал катода різко зростає при підвищенні густини струму.

Як видно з розташування кривих, при зміні густини струму на ту ж саму величину, різниця між потенціалами ΔE на окремих ділянках катода в випадку 2 значно більша, ніж у випадку 1. Отже, чим більше змінюється потенціал катода при підвищенні густини струму, тим рівномірнішим є розподіл струму.

Дуже важливо, щоб найбільша поляризованість катода відповідала тому інтервалу густин струму, в якому здійснюється даний процес. Якщо зміна катодного потенціалу в робочому інтервалі густин струму незначна, то добуток $\eta \cdot |\partial E/\partial j|$ є малим і розподіл струму буде менш рівномірний, хоча сумарна поляризація (відхилення катодного потенціалу від рівноважного) може бути великою, як, наприклад, при електрохімічному осадженні нікелю і заліза з кислих електролітів. У цих електролітах катодна поляризованість є великою при дуже низьких густинах струму. При більш високих густинах струму, наприклад для нікелю і заліза при $j_k > 5 \text{ А/дм}^2$, за яких звичайно осаджуються ці метали в гальванотехніці, катодна поляризованість є незначною.

Така закономірність спостерігається в багатьох електрохімічних процесах, для яких перенапряга описується рівнянням Тафеля

$$\eta = a + b \cdot \lg j.$$

З цього рівняння випливає, що

$$\frac{\partial E}{\partial j} = \frac{\partial b}{\partial j} \approx \frac{b}{2,3j'}$$

тобто показник розсіювальної здатності $|\partial E/\partial j|$ буде змінюватися зворотно пропорційно середній катодній густині струму і прямо пропорційно значенню константи b .

Іноді для визначені форми і розташування електродів відіграє роль природа поляризації. Так, усунення шляхом перемішування електроліту концентраційної поляризації, обумовленої недостатньою конвекцією по висоті катода (стрижень, лист тощо), розташованого паралельно аноду (по висоті), поліпшує рівномірність розподілу струму. Усунення ж шляхом перемішування концентраційної поляризації, викликаной обмеженою швидкістю подачі іонів, що розряджаються, до виступаючої ділянки катода, розташованого перпендикулярно до площини анода, навпаки погіршує рівномірність осадження металу.

Зі збільшенням електропровідності розчину рівномірність розподілу струму, як правило, поліпшується. Однак у тих випадках, коли фактори, що сприяють підвищенню електропровідності, одночасно, але в більшій мірі, зменшують катодну поляризованість (наприклад, збільшення температури розчину), розподіл струму може погіршитися.

Крім впливу катодної поляризації на розподілі струму по поверхні рельєфного катода, іноді може мати значення також і анодна поляризація. Якщо вона дуже мала, то на плоскому аноді струм буде концентруватися на ділянках, які розташовані напроти виступаючого місця катода, і, розподіл струму буде погіршуватися.

При значній анодній поляризації розподіл струму буде більш рівномірний як на аноді, так і на катоді. Однак така залежність можлива лише при певних геометричних параметрах, коли анод розташований дуже близько до катода. При досить великому віддаленні катода від анода, як це звичайно буває на практиці, ефект впливу поляризованості анода на катодний розподіл струму є дуже малим.

По рівномірності розподілу струму не завжди можна досить точно судити про рівномірність розподілу металу, що виражається співвідношенням приросту ваги чи товщини осаду на ближній ділянці до приросту ваги чи товщини осаду на дальній ділянці катода $\Delta m_6/\Delta m_d$. Розподіл металу збігається

з вторинним розподілом струму при даних геометричних параметрах лише в тому випадку, якщо виходи металу за струмом на ближній і дальній ділянках катода однакові, тобто коли вихід металу за струмом не залежить від густини струму (рис 1.8, б, крива 1).

Якщо вихід за струмом змінюється від густини струму, для визначення частки струму, що використовується для осадження металу, враховується значення виходу за струмом BC , відповідно – $j_b \cdot BC_b$ і $j_d \cdot BC_d$.

Таким чином, у тому випадку, коли вихід металу за струмом зменшується при збільшенні густини струму (рис.1.8,б, крива 3), рівномірність розподілу металу є кращою, ніж рівномірність розподілу струму. Якщо ж вихід металу за струмом зростає з підвищенням густини струму (рис.1.8,б, крива 2), то розподіл металу гірший, ніж розподіл струму.

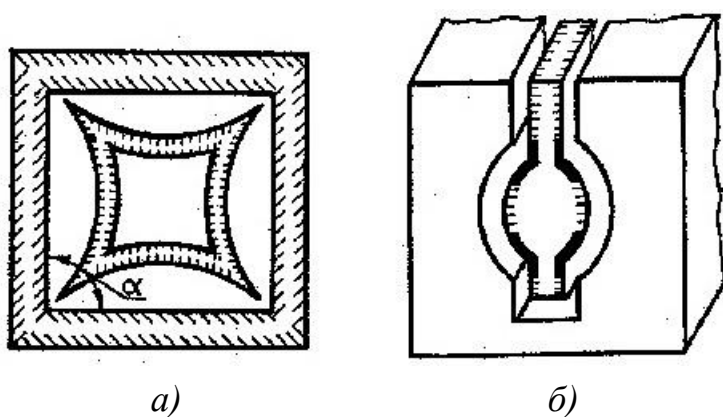


Рисунок 1.9 – Фігурні аноди для покриття квадратного отвору (а) і отвору з ізоляцією ділянок анода, позначеною жирними лініями (б)

На практиці вихід металу за струмом зменшується з ростом густини струму в ціанідних та інших розчинах комплексних солей металів і підвищується в деяких кислих електролітах (хромування, нікелювання). Як уже відзначалося, іноді для поліпшення розподілу металу по поверхні складних за формою виробів використовують фігурні аноди, за формою відповідні профілю катода (рис. 1.9); додаткові аноди, що підводяться до заглиблених ділянок виробів; неметалеві екрани, що ускладнюють проходження струму до виступаючих ділянок катода, зменшуючи тим самим густину струму на цих місцях (рис. 1.10).



Рисунок 1.10 – Екранування порожнистих поверхонь:
1 – анод; 2 – катод;
3 – перфорований екран з непровідного матеріалу

1.2.3. Методи оцінювання розсіювальної здатності

Запропоновано ряд методів визначення розподілу струму й оцінки розсіювальної здатності (РЗ). Найбільше поширення одержали методи безпосереднього виміру сили струму і маси металу, що осаджується, у різних комірках, які можна розділити на дві основні групи.

Перша група методів передбачає використання комірок з паралельним розташуванням електродів при повному перетинанні ними електроліту, при цьому катоди розташовуються по одну чи з обох боків анода на різній відстані від нього. Найбільш відомими є комірки Філда (рис.1.11), Геринга-Блюма та ін.

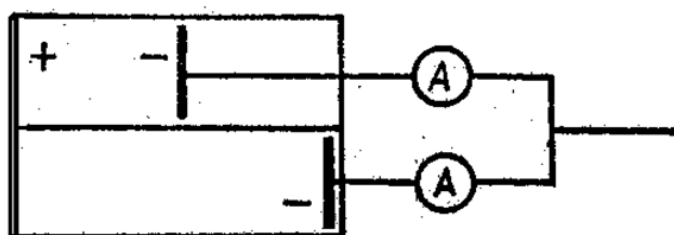


Рисунок 1.11 – Комірка Філда для вимірювання розсіювальної здатності

Друга група методів передбачає застосування комірок, в яких тим чи іншим чином досягається розкид густин струму на плоскому катоді, який моделює профільовану поверхню (комірки Хулла, Молера).

Особливістю комірок першої групи є прямолінійний розподіл силових ліній і відсутність крайового ефекту. Проте в реальному електролізері силові лінії не розподіляються прямолінійно, і крайовий ефект (без використання штучних прийомів) має місце. Комірками першої групи зручно користатися для порівняння між собою електролітів різного складу та визначення впливу електричного і температурного режимів. При цьому всі вимірювання повинні проводитись в одній і тій же комірці.

При використанні комірки Філда розсіювальну здатність РЗ обчислюють за формулою

$$PЗ = \frac{K - M}{K + M - 2}$$

де К – первинний розподіл; М – розподіл металу.

$$K = l_d / l_0,$$

$$M = \Delta m_0 / \Delta m_d.$$

Комірки другої групи мають ту перевагу, що вони дають більш повне уявлення про розподіл металу на випуклих ділянках і в поглибленнях, тоді як комірки першої групи для цього менш придатні.

Комірка Хулла, яка одержала останнім часом широке застосування для дослідження розсіювальної здатності електролітів, відрізняється тим, що катод розташований не паралельно аноду, а під кутом 51° до нього (рис. 1.12).

Горизонтальна проекція такої комірки має вид трапеції з певним співвідношенням між розмірами кожної стінки. Розподіл струму на такому катоді суто математичним шляхом дуже важко розрахувати, але експериментально досить легко встановити кількість осажденного металу (чи силу струму) на окремих катодних секціях. Знаючи залежність виходу за струмом від густини струму, можна внести відповідний коефіцієнт і криві розподілу струму перерахувати на криві розподілу металу.

Зручніше катод зробити розбірним, наприклад, з 6 рівних секцій, що лежать в одній площині. При цьому з'являється можливість визначити приріст ваги металу до і після електролізу на кожній секції. По отриманих приростах ваги легко розрахувати значення товщини покриття на кожній секції катода.

При використанні комірки Хулла РЗ оцінюють за кривими розподілу металу (рис.1.13), що будуються в координатах

$$\Delta m_i / \Delta m_{\text{сер}} = n_i,$$

де Δm_i – приріст ваги i -ої секції розбірного катода; $\Delta m_{\text{сер}}$ – середній приріст ваги, що розраховується як

$$\Delta m_{\text{сер}} = \sum \Delta m_i / n,$$

де n – кількість пластин (зазвичай $n = 6 \dots 10$); n_i – номер i -ої пластини розбірного катода.

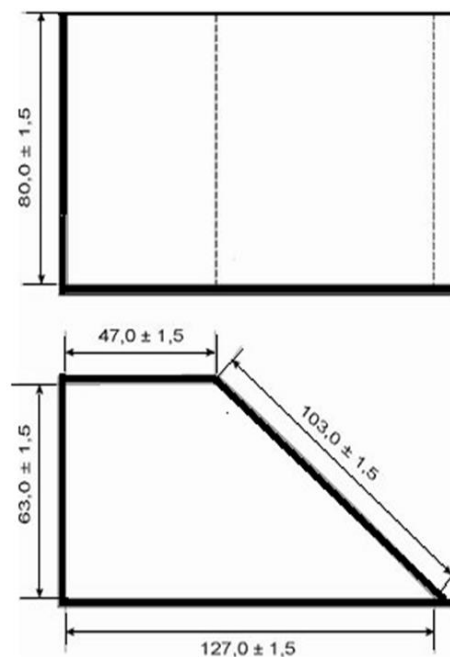


Рисунок 1.12 – Комірка Хулла для вимірювання розсіювальної здатності

За допомогою комірки Хулла можна одержати уявлення не тільки про кількісний розподіл струму (металу) на ділянках катода, що знаходяться на різній відстані від анода, але й уявлення про область густин струму для одержання світлих, напівблискучих і блискучих покриттів, про зміну твердості, поруватості й інших характеристик покриття на цих ділянках тощо. При електроосадженні сплавів в комірці Хулла можна встановлювати також склад сплаву на різних катодних ділянках.

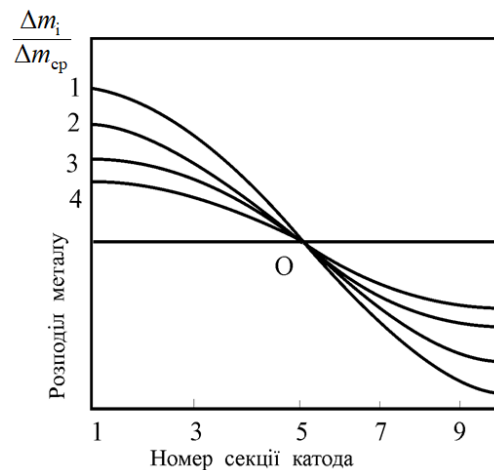


Рисунок 1.13– Розподіл струму на катоді в кутовій комірці

На підставі одержаних результатів в комірці Хулла, можна проводити коригування гальванічних ванн за основними і допоміжними компонентами, наприклад, за вмістом блискоутворювачів та ін.

Виміри в комірці Хулла дозволяють більш точно моделювати складнопрофільовану поверхню, тоді як комірка Філда дозволяє зіставити розподіл металу фактично тільки в двох точках.

Останнім часом виміри РЗ рекомендовано проводити в щілинній комірці Молера (рис.1.14) з використанням розбірного катода, що складається з 10 пластин. Перевагою цього методу виміру є можливість порівнювати значення РЗ одержані різними дослідниками, оскільки розміри комірки обумовлені стандартом.

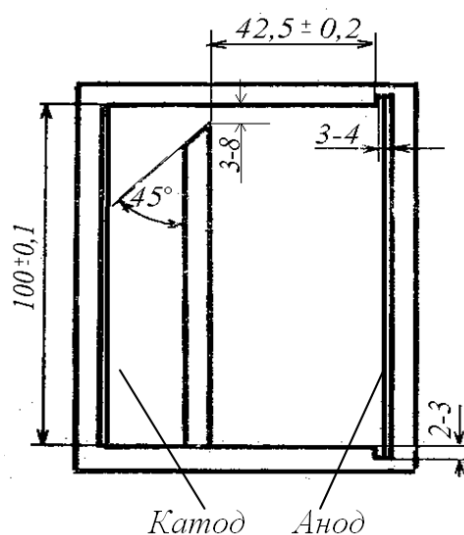


Рисунок 1.14 – Щілинна комірка Молера для вимірювання розсіювальної здатності електродитів

Для розрахунку РЗ знаходять приріст ваги кожної пластини Δm_i , середній приріст ваги $\Delta m_{\text{сер}}$, відношення $B_i = \Delta m_i / \Delta m_{\text{сер}}$ і, нарешті, РЗ за формулою:

$$РЗ = \left(1 - \frac{(B_1 - 1) + (B_2 - 1) + \dots + (B_n - 1)}{6,37}\right) \cdot 100\% \quad (1.17)$$

де 6,37 – коефіцієнт, що обумовлений первинним розподілом струму.

На кафедрі технічної електрохімії НТУ “ХПІ” запропоновано дещо інший підхід до оцінки і розрахунку розсіювальної здатності, який ґрунтується на наступних міркуваннях.

Відомо, що ідеально рівномірний розподіл струму чи металу в комірках з плоскопаралельними, кутовими катодами або в щілинній комірці буде в тому випадку, коли відношення приросту ваги (або струму) на будь-якому i -му катоді або його ділянці до середнього всіх приростів ваги $\Delta m_i / \Delta m_{\text{сер}}$ буде дорівнювати 1. Фактично ж спостерігається відхилення (розсіювання) значень таких відношень від 1.

Для оцінки розсіювання можливих значень випадкових величин навколо її середнього значення в математичній статистиці використовують середнє квадратичне відхилення, що в даному випадку буде характеризувати ступінь нерівномірності покриття і може бути названо критерієм нерівномірності K_H за масою металу. Оскільки ступінь відхилення береться відносно 1, то K_H краще подати в процентах. Тоді рівняння для його оцінки буде мати вигляд

$$K_H = \left[\sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{\Delta m_i}{\Delta m_{\text{сер}}} \right)^2 / (n - 1) \right]^{1/2} \cdot 100\% =$$

$$= \left[\sum_{i=1}^n \frac{(1 - b_i)^2}{(n - 1)} \right]^{1/2} \cdot 100\% \quad (1.18)$$

де n – число вимірів товщини (маси) покриття на різних ділянках катода в досліджуваній комірці.

При цьому надійність розрахунку K_H , як і при використанні наведених вище методів розрахунку РЗ, залежить від кількості вимірів (секцій катода). В більшості випадків кількість секцій для комірок з кутовими катодами і для щілинної комірки становить 10. Чим більше значення K_H , тим більше нерівномірні за товщиною покриття або густиною струму у випадку вимірів сили струму на секціях катода.

Величину $K_p = 100 - K_H$ можна вважати оцінкою розсіювальної здатності електролітів або критерієм рівномірності за металом або за струмом. Запропонований критерій K_H або K_p можна використовувати для обробки вимірювань, проведених у кутових або щілинних комірках з числом секцій катода ≥ 5 .

З метою прогнозування розсіювальної здатності електролітів на підставі рівняння (1.18) створено математичну модель, яка має вигляд:

$$K_H = \left[\sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{\eta_i \cdot n}{\sum_{k=1}^n \left(\frac{\beta + s\rho f_i}{\beta + s\rho f_k} \right) \cdot \eta_k} \right)^2 / (n-1) \right]^{1/2} \cdot 100\% \quad (1.19)$$

в якій показано вплив поляризованості електрода β ($\beta = \partial E / \partial j$), значення катодного виходу за струмом η_i на i -й секції катода, питомого опору електроліту ρ і геометричного фактора електричного поля f_i .

Величину f_i для катода з числом секцій n найкраще подати як функцію від відстані L_i від центра щілини по прямій до центра секції катода, яка має ширину B

$$L_i = h^2 + ((B/n \cdot j - (B/2n + 0,2))^2).$$

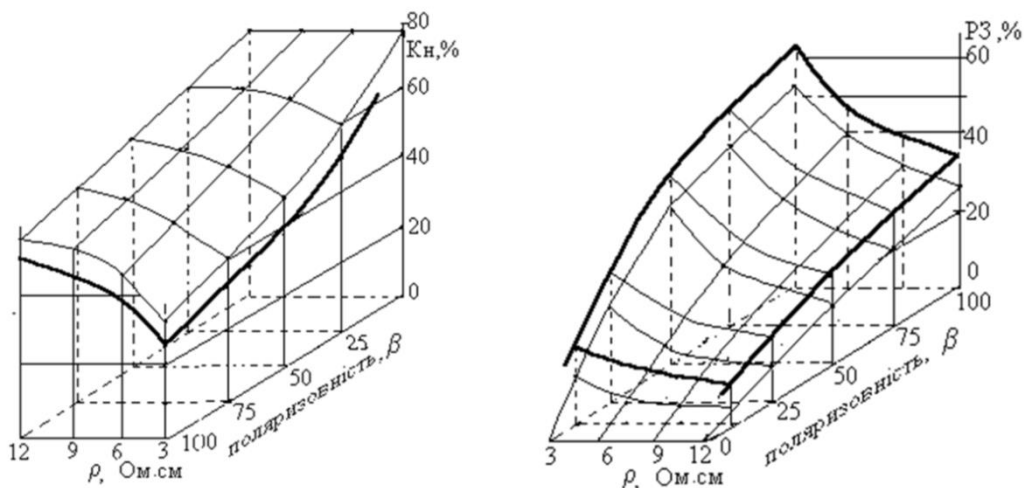
Залежність для f_i має вигляд

$$f_i = -2,04 + 0,184 \cdot L_i + 0,162 \cdot L_i^2.$$

Перетворюваннями стандартного рівняння (1.17) за аналогією з рівнянням для K_H , одержано рівняння, що дозволяє використовувати його для моделювання РЗ в умовах щілинної комірки.

$$PЗ = \left[1 - \left(\sum_{i=1}^n \left(\left| \frac{\eta_i \cdot n}{\sum_{k=1}^n \left(\frac{\beta + s\rho f_i}{\beta + s\rho f_k} \right) \cdot \eta_k} - 1 \right| \right) / 6,37 \right) \right] \cdot 100\% \quad (1.20)$$

На підставі одержаних моделей розраховані значення K_H і РЗ, які подані на рис.1.15.



а)

б)

Рисунок 1.15 – Вплив поляризованості β гальванічних електролітів і питомого електроопору ρ електролітів: *a* – на розсіювальну здатність $P3$, *б* – на критерій нерівномірності K_n при відношенні виходів за струмом на ближній і дальній секціях катода η_b/η_d , що дорівнює 1 (тонкі лінії) і 0,8 (жирні лінії)

З метою поліпшення критерію нерівномірності K_n (що по суті відображає розсіювальну здатність $P3$), застосовують деякі заходи, що сприяють підвищенню електродної поляризації і електропровідності:

- зменшення вмісту іонів, що розряджаються;
- введення поверхнево-активних речовин;
- застосування комплексних сполук;
- збільшення концентрації лігандів;
- введення іонів, що мають високу рухливість (H^+ , OH^- , K^+ , SO_4^{2-} тощо).

1.2.4. Мікророзсіювальна здатність

Як уже відзначалося мікророзсіювальна здатність (МРЗ) характеризує здатність електроліту утворювати рівномірні осад на мікрорельєфі катодної поверхні. Мікрорельєф поверхні електроосащеного металу залежить від початкових мікрогеометричних характеристик поверхні катода і від характеру мікророзподілу металу, що осаджується.

Розрізняють три основних типи мікророзподілу металу, що схематично показані на рис. 1.16: рівномірне (а), позитивне істине вирівнювання (б) і негативне вирівнювання або антивирівнювання (в). При позитивному вирівнюванні в мікропоглибленнях спостерігається більш висока швидкість осадження, ніж на мікровиступах; при негативному вирівнюванні характер мікророзподілу змінюється на протилежний.

На формування мікрорельєфу поверхні покриття впливають також особливості процесу електрокристалізації. Розміри, форма окремих кристалів, ступіні росту і дислокаційні перекручування – усе це в сукупності визначає так звану кристалеву шорсткість.

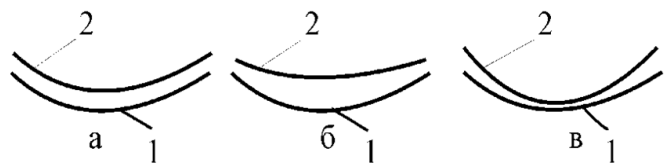


Рисунок 1.16 – Мікророзподіл металу: *a* – рівномірне; *б* – позитивне дійсне вирівнювання; *в* – від'ємне вирівнювання; *1* – мікропрофіль початкової поверхні металу; *2* – мікропрофіль поверхні осаду

Сучасні уявлення про механізм мікророзсіювання і вирівнювання засновані на так званій дифузійно-адсорбційній гіпотезі.

Товщина дифузійного шару неоднакова на різних ділянках катода і залежить від мікропрофілю його поверхні, що зумовлює різну швидкість осадження металу. Негативне вирівнювання відбувається в тих випадках, коли з ростом ефективної товщини дифузійного шару швидкість осадження зменшується. Як правило, антивирівнювальний ефект спостерігається в тому випадку, коли швидкість електроосадження залежить переважно від швидкості підведення простих чи комплексних іонів металу до поверхні катода, тобто коли густина струму електроосадження стає порівняною з граничною дифузійною густиною струму.

Позитивне істинне вирівнювання виявляється, як правило, тільки в присутності спеціальних добавок в електроліті, так званих вирівнювальних добавок.

Запропоновано оцінювати МРЗ по відношенню товщини покриття δ_1 – поза виїмкою до δ_3 – на бічній поверхні виїмки (ширина 30 мкм, глибина – 90 мкм) на ділянці, що лежить на 25 мкм нижче площини ab (рис.1.17).

Для оцінювання МРЗ пропонувалися також відношення δ_3 / δ_2 і δ_2 / δ_1 , де δ_3 і δ_2 – товщина шару на найбільш заглибленій ділянці заглибини (тобто на вершині кута) і на середній частині однієї зі сторін виїмки.

Збільшення катодної поляризації та електропровідності електролітів поліпшує МРЗ і сприяє вирівнюванню поверхні. Істотний вплив на МРЗ має форма, розміри мікропоглиблень, а також товщина осаду. МРЗ зростає в міру збільшення кута мікропоглиблення, досягаючи максимуму при 90° . Подальше збільшення кута призводить до зменшення МРЗ.

Однією з причин згладжування мікрорельєфу при електроосадженні металу є значно більший коригувальний вплив катодної поляризації. До вирівнювання поверхні приводить і чисто геометричний ефект, пов'язаний з тим, що розміри щілини мало перевищують товщину покриття. Осад, що росте з одного боку щілини, з'єднується з осадом, що росте на відповідній ділянці іншого боку. В результаті відбувається вирівнювання поверхні.

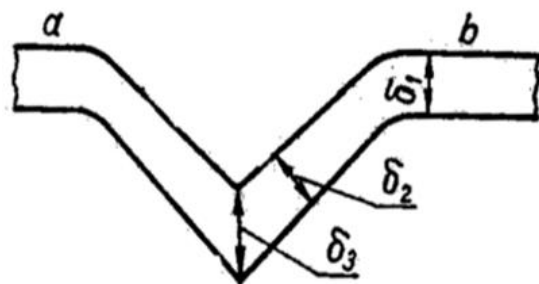


Рисунок 1.17 – Схематичне зображення параметрів осаду в мікрозаглибленнях

У гальванотехніці застосовуються електроліти з вирівнювальними добавками, які адсорбуючись на катоді, гальмують протікання електродного процесу, викликаючи ріст поляризованості. Чим більшою є концентрація добавки, тим у більшій мірі зростає поляризованість. В процесі електроосадження металу вирівнювальна добавка може впроваджуватися в осад або відновлюватися на катоді. Дифузія вирівнювальної добавки до глибинних ділянок ускладнена, тому концентрація її поблизу глибинних ділянок зменшується в порівнянні з концентрацією на рівній поверхні і на виступах. Відповідно поляризованість на них виявляється більшою, ніж на глибинних ділянках мікрорельєфу. В результаті густина струму на глибинних ділянках поверхні стає більшою, що і створює вирівнювальний ефект.

1.2.5. Покривна здатність

Для визначення можливості використання електролітів для покриття деталей складної поверхні застосовують поняття *покривної здатності* (ПЗ) електроліту.

Покривна здатність – це якісна оцінка роботи гальванічних ванн, яка вказує на властивість електроліту сприяти відкладанню на поверхні виробів суцільних металевих осадів.

Для відновлення металу на катоді його потенціал повинен досягти деякого мінімального значення, яке залежить від природи металу, складу і температури електроліту.

Так, щоб почалося відновлення міді в кислому електроліті, достатньо, щоб густина струму досягла $0,001 \text{ А/дм}^2$. Для осадження хрому мінімальна густина струму складає $10\text{--}15 \text{ А/дм}^2$.

Через нерівномірний розподіл струму в глибинній чи екранованій частині катода густина струму може виявитися менше мінімальної критичної густини, необхідної для осадження металу. В результаті частина поверхні катода залишається непокритою. Тому при нанесенні покриття в електролітах з поганою покривною здатністю проводять ретельну механічну підготовку поверхні. Чим більшою є нерівномірність розподілу струму, тим більшим повинно бути середнє значення густини струму $j_{\text{сер}}$, щоб мінімальна густина струму досягла необхідного критичного значення. Однак підвищення середньої густини струму обмежується максимально припустимою її величиною на найбільш навантажених ділянках, вище якої утворюються незадовільні («пригорілі» чи губчасті) осад.

Таким чином, ПЗ електроліту залежить від РЗ електроліту за струмом і від відношення максимально допустимої густини струму $j_{\text{макс}}$ до мінімальної критичної густини струму $j_{\text{мін}}$, необхідної для електрохімічного відновлення металу. Чим більшим є відношення $j_{\text{макс}}/j_{\text{мін}}$, тим кращою є покривна здатність електроліту.

Істотний вплив на ПЗ має природа металу, що покривається. Наприклад, потенціал осадження хрому на хром досягається при меншій густині струму, ніж при осадженні хрому на залізо завдяки невисокій перенапрузі водню на останньому.

Те ж можна сказати і про осадження цинку на цинкову основу, на якій процес відновлення починається при меншій густині струму, ніж на залізі.

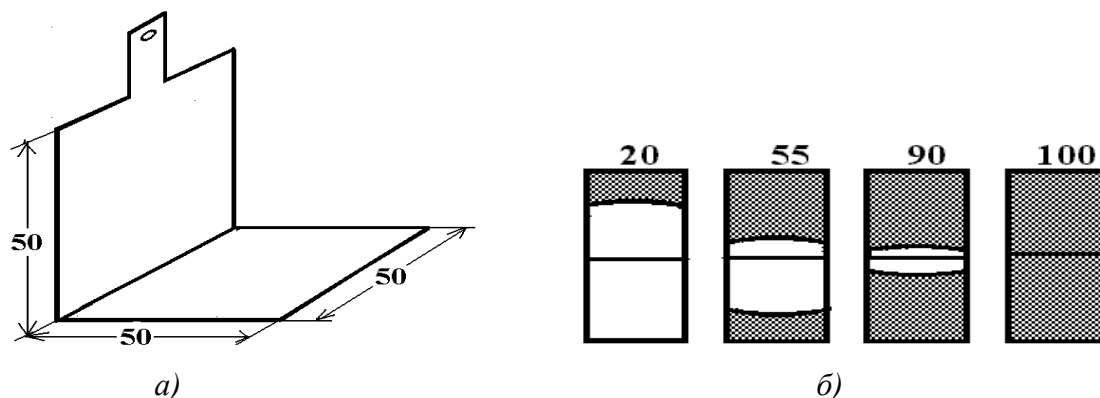


Рисунок 1.18 – Кутовий катод (а) і графічне зображення покривної здатності (б) гальванічних ванн

Визначити покривну здатність можна у ванні з плоским анодом і катодом, зігнутим під прямим кутом (рис.1.18,а). Після завершення електролізу катод вирівнюють і графічно фіксують відносний розподіл на ньому покритої і непокритої поверхні. Та частина поверхні катода (у відсотках), яка зайнята покриттям, характеризує покривну здатність електроліту.

На рис.1.18,б подано для прикладу графічне зображення покривної здатності гальванічних ванн, вираженої у відсотках.

Контрольні запитання до розділу 1

1) У вигляді яких сполук знаходяться іони металів в електролітах на основі простих гідратованих іонів і в комплексних електролітах?

2) Що означає поняття електродної рівноваги і як розраховують рівноважний потенціал?

- 3) Як рівноважний потенціал металу в комплексному електроліті залежить від стійкості комплексної сполуки?
- 4) Що таке перенапруга електродної реакції і що вона визначає?
- 5) З яких основних стадій складається реакція відновлення металу?
- 6) Яку стадію реакції відновлення металу називають обмежною (або лімітивною) стадією?
- 7) Які види перенапруги визначають залежно від природи сповільненої стадії?
- 8) Що таке дифузійна перенапруга?
- 9) Що являє собою гранична густина струму?
- 10) За рахунок чого можна збільшити катодну граничну густину струму?
- 11) Які хімічні перетворення можуть відбуватись при катодному виділенні металів?
- 12) Що таке хімічна (реакційна) перенапруга?
- 13) Від яких чинників залежить швидкість електрохімічної реакції при сповільненій хімічній стадії?
- 14) Що таке електрохімічна перенапруга?
- 15) Назвіть дві кінетичні характеристики стадії розряду.
- 16) Як густина струму обміну впливає на швидкість електродної реакції та перенапругу?
- 17) Від яких чинників залежить густина струму обміну?
- 18) Про що свідчить коефіцієнт переносу α ?
- 19) Що таке фазова (кристалізаційна) перенапруга?
- 20) Яким чином склад електроліту і умови електролізу впливають на властивості покриття і швидкість їхнього осадження?
- 21) Які компоненти (за призначенням) зазвичай входять до складу електролітів на основі простих гідратованих іонів?
- 22) На які групи поділяються метали за величиною перенапруги їх виділення з розчинів на основі простих гідратованих іонів?

- 23) Якими факторами визначається величина перенапруги в комплексних електролітах?
- 24) Що таке адсорбційна поляризація?
- 25) Яку роль відіграють органічні добавки при катодному виділенні металів?
- 26) Як залежить перенапруга катодної реакції від катодної густини струму?
- 27) Чим визначається продуктивність катодного процесу відновлення металу?
- 28) Яким чином температура електроліту і перемішування впливають на катодний процес відновлення металу і властивості одержаних покриттів?
- 29) Які нестационарні режими електролізу використовують при катодному відновленні металів?
- 30) Які електрохімічні реакції називають суміщеними?
- 31) Що таке вихід за струмом?
- 32) Як збільшити вихід за струмом процесу катодного відновлення металу при його сумісному виділенні з воднем?
- 33) Як зблизити потенціали виділення металів (з метою утворення сплаву), якщо їхні стандартні потенціали суттєво відрізняються?
- 34) Що являють собою ефекти деполяризації та надполяризації при катодному осадженні сплавів?
- 35) Чому при електрохімічному осадженні металів доцільно використовувати розчинні аноди?
- 36) З якої причини при електрохімічному осадженні металів використовують нерозчинні аноди?
- 37) Що називають розсіювальною здатністю електроліту?
- 38) Що називають первинним і вторинним розподілом струму?
- 39) Які фактори впливають на розсіювальну здатність електролітів?
- 40) Які методи використовують для оцінювання розсіювальної здатності електролітів?

- 41) Яким чином для визначення розсіювальної здатності електролітів використовується комірка Хулла або щілинна комірка Молера?
- 42) Що характеризує мікророзсіювальна здатність електроліту?
- 43) Що являє собою покривна здатність електроліту?

2. МЕТАЛЕВІ І НЕМЕТАЛЕВІ НЕОРГАНІЧНІ ПОКРИТТЯ. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ВИЗНАЧЕННЯ

2.1. Класифікація неорганічних покриттів, вимоги до деталей і покриттів

До неорганічних покриттів належать *металеві* (покриття металами і сплавами) та *неметалеві неорганічні* покриття, що являють собою фосфатні, оксидні, хроматні та інші сполуки металів. Металеві покриття осаджують на поверхню металів та неметалів, неметалеві покриття – тільки на металеву основу.

За своїм призначенням покриття поділяються на захисні, захисно-декоративні і функціональні.

Захисні покриття осаджують з метою захисту поверхні деталей від корозії.

Захисно-декоративні покриття не тільки забезпечують захист від корозії, але й надають поверхні декоративний зовнішній вигляд.

Функціональні покриття призначені для надання поверхні деталей спеціальних властивостей (електропровідності, паяння, твердості, зносостійкості тощо), для відновлення зношених поверхонь деталей, захисту від цементації, азотування.

За характером захисту металеві покриття поділяють на *анодні* і *катодні*.

Анодними покриттями називають покриття, які мають в даних умовах електровід'ємніший потенціал, ніж потенціал металу основи. Такі покриття захищають основу від корозії не тільки механічно, а також забезпечують і електрохімічний захист. При виникненні гальванопари «покриття – метал основи» покриття буде анодом, а метал основи – катодом. Кородуючи само, покриття захищає основу від руйнування. Наприклад, цинкові покриття є анодними відносно сталі.

Катодні покриття мають більш електрододатний потенціал, ніж метал основи і забезпечують механічний захист, ізолюючи поверхню від корозійного середовища. Наприклад, до катодних покриттів слід віднести мідні, нанесені на сталь, або срібні – на міді та її сплавах. При виникненні гальванопари «покриття – основа» метал основи виступає анодом і буде руйнуватись.

Неметалеві неорганічні покриття захищають металеву поверхню тільки механічно. Цей вид захисту може бути ефективний лише за відсутності в покритті дефектів, тріщин, подряпин та пор, що проникають до основи. Тому як

неметалеві, так і металеві покриття (катодні) для надійного захисту основи повинні обов'язково бути безпоруватими.

З великої кількості металів у вигляді металевих покриттів широко використовуються цинк, кадмій, олово, свинець, мідь, нікель, залізо, срібло, золото та ін. Як неметалеві покриття на поверхню металу осаджують плівки, що являють собою фосфатні, хроматні, оксидні та інші сполуки металів.

Фосфатуванню піддають чорні метали, алюмінієві і магнієві сплави, цинкові і кадмієві покриття. Фосфатні плівки мають високу корозійну стійкість. Їх захисні властивості значно підвищуються за рахунок просичення їх маслом. Крім захисних властивостей вони відрізняються високими адгезійними, електроізоляційними та антифрикційними властивостями.

Оксидні плівки створюють як на чорних, так і на кольорових металах: міді, алюмінії, магнії, титані, цинку, кадмію та їх сплавах. Оксидні покриття характеризуються захисними, тепло- і електроізоляційними властивостями, хоча і більш низькими в порівнянні з фосфатними плівками. Оксидні плівки здатні фарбувати металеву поверхню в різноманітні кольори як у результаті осадження в порах оксидів фарбників, так і за рахунок інтерференції світла.

Хроматні плівки характеризуються захисними властивостями. Найчастіше хроматування застосовують для цинкових і кадмієвих покриттів з метою поліпшення їх корозійної стійкості. Хроматуванню піддають також алюмінієві і магнієві сплави. Істотним недоліком хроматних плівок є їх низька механічна міцність.

2.2. Вибір виду і товщини покриття. Позначення покриттів

При виборі виду покриття слід враховувати призначення деталей і покриття нанесення, умови експлуатації деталі з покриттям, допустимість, контакту металів, металевих і неметалевих неорганічних покриттів, економічну доцільність.

Товщину покриття вибирають такою, щоб покриття забезпечило захисну здатність або його функціональні властивості протягом тривалого часу за тих або інших умов експлуатації.

Умови експлуатації деталей з покриттям визначаються з урахуванням кліматичного виконання. Вони поділені на мікрокліматичні райони з помірним, холодним, тропічним, вологим, морським та іншим кліматом. Усього визначено 9 груп умов кліматичного виконання, які позначаються відповідними літерами.

Після літерного позначення цифрами вказується категорія розміщення виробу в даних кліматичних умовах.

Використовується також розподіл умов експлуатації за чотирма групами: *легкі (л), середні (с), жорсткі (ж) і особливо жорсткі (ож)*.

До *легких* умов відносяться приміщення з чистим повітрям, без підвищеної вологи та температури, наприклад жилі приміщення.

Середні умови експлуатації виробів допускають використання виробничих приміщень, які забруднені промисловими газами, пилом, а також площадки на відкритому повітрі, але недоступні для безпосереднього попадання атмосферних осадів.

Жорсткі умови передбачають експлуатацію виробів у промисловій атмосфері з періодичною дією дощу, снігу та ін.

До *особливо жорстких* умов відносять вологий клімат, різку зміну температури, морське повітря, дію морської води та її бризок.

Чим жорсткішими є умови експлуатації, тим інтенсивніше відбувається корозійне руйнування, тим більшою повинна бути товщина покриття. Це пояснюється тим, що зі зростанням товщини покриття зменшується їхня поруватість, що означає посилення захисних властивостей покриття, які забезпечують механічний захист основи. Для покриття, які захищають основу за електрохімічним механізмом, це зумовлює зменшення числа ділянок корозії та зниження її інтенсивності, що забезпечує зростання терміну служби покриття.

Значення мінімальних товщин покриття на робочій поверхні виробів наведені в табл.2.1.

Максимальною товщиною покриття при відповідній мінімальній для золота може бути наступна за мінімальною. Для срібла – не більше значення через одну числову величину за встановленою мінімальною.

Для покриття металами за п.2 табл.2.1 максимальна товщина повинна бути не більше наступного значення у ряду товщин.

Також встановлено припустимість контактів металів у виробках, що експлуатуються в атмосферних умовах, у морській, прісній воді.

Таблиця 2.1 – Ряди товщин покриття на робочій поверхні виробів (деталей)

Метал покриття	Спосіб одержання покриття	Ряди товщин покриття, мкм
Благородні і рідкісні метали та їх сплави:	Електрохімічний, хімічний	0,1; 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 4; 5; 6 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 12
Золото, паладій, родій та ін.		
Срібло		

Цинк, мідь, нікель, хром і їх сплави	Електрохімічний, хімічний	0,25; 0,5; 1; 3; 6; 9; 12; 15; 18; 21; 24; 30; 35; 40; 45;50; 60
--------------------------------------	------------------------------	---

У позначенні покриттів вказують матеріал покриття, при необхідності товщину, вид наступної обробки. Матеріал покриття, що складається з металу, позначають відповідними літерами за найменуванням металу. Наприклад, Н – нікелеве, М – мідне, О – олов'яне, Ср – срібне, Су – сурм'яне покриття тощо. Якщо покриття являє собою сплав, то через дефіс вказують літери компонентів, що входять до його складу, наприклад покриття сплавом мідь-цинк з масовою долею міді 68–70 % і цинку 30–32 % позначають як М–Ц(70). Товщину покриття вказують після його символу. Наприклад, мідно-нікелеве покриття з прошарком міді товщиною 18 мкм і шаром нікелю товщиною 12 мкм позначають як М18.Н12; нікелеве двошарове покриття товщиною 21 мкм позначають як Н9нб.Н12б.

Неметалеві покриття позначають символами, що складаються з кількох літер назви покриття. Наприклад, Фос – фосфатне; Окс – оксидне; Ан.окс.еіз. – анодно-оксидне електроізоляційне.

Позначення введені також для функціональних і декоративних властивостей покриттів, для опису виду остаточної обробки. Наприклад, тв – тверде, е – електропровідне, дз – блискуче дзеркальне, нб – напівблискуче, м – матове, хр – хроматування, тн – тонування, опл – оплавлене тощо.

У технічній документації запис позначень покриття виконують у рядок у такій послідовності:

- 1) спосіб обробки основи;
- 2) спосіб одержання покриття;
- 3) матеріал покриття;
- 4) товщина покриття;
- 5) електроліт, з якого відбувається осадження покриття;
- 6) властивості покриття;
- 7) додаткова обробка.

В табл. 2.2 наведені короткі відомості про використання гальванічних покриттів для захисних, захисно-декоративних і спеціальних цілей.

Таблиця 2.2 – Вибір захисних, захисно-декоративних і спеціальних покриттів

Призначення покриття	Метал основи	Вид покриття
1	2	3
Захист від атмосферної корозії	Сталь	Цинкування, кадміювання, оксидування

	Алюміній і його сплави	Анодне окиснення
	Цинкові сплави	Хромування
	Мідь і її сплави	Нікелювання
Захисно-декоративна обробка	Сталь Мідь і її сплави Цинкові сплави	Захисно-декоративне нікелювання, хромування
	Алюміній і його сплави	Анодне окиснення металів, з наступним фарбуванням
Захист від механічного зносу при терті поверхонь	Сталь, чавун	Хромування, хімічне нікелювання
Відновлення розмірів	Сталь, чавун	Хромування, залізнення
Захист від цементації	Сталь	Міднення
Захист від азотування	Сталь	Олов'янування
Захист від дії сульфатної кислоти	Сталь	Свинцювання
Забезпечення легкості паяння	Сталь, мідні сплави	Олов'янування, осадження сплавів олово–свинець, олово–вісмут, олово–нікель
Підвищення поверхневої електропровідності	Латунь	Сріблення
Захист від корозії відповідальних приладів	Сплави міді	Золотіння, паладування, родування, платикування
Захисно-декоративна обробка ювелірних виробів	Срібло	Золотіння
Забезпечення міцності зчеплення метала з гумою при гарячому пресуванні	Сталь	Латунування
Підвищення антифрикційних властивостей	Сталь	Осадження сплавів срібла, сплавів свинцю та індію
Підвищення відбивної спроможності	Сталь, латунь	Хромування, сріблення, родування
Підготовка поверхні під лакування і фарбування	Сталь, цинкові та алюмінієві сплави	Фосфатування
Нанесення магніто-м'яких покриттів	Мідь, бронза	Осадження сплаву нікель–залізо
Нанесення магніто-твердих покриттів	Мідні сплави	Осадження сплавів нікель–кобальт, нікель–фосфор, нікель–кобальт–фосфор

2.3. Контактна взаємодія покриттів з іншими металами та сплавами

В одному механічному вузлі і навіть на одній деталі можливе використання різних сполучень металів. На межі двох металів, які знаходяться в тісному контакті і з'єднанні згвинчуванням, розвальцюванням або іншим механічним способом, виникає різниця потенціалів, яка активізує корозійний процес в зоні контакту тим більше, чим більша різниця потенціалів.

Найбільш небезпечним корозійним середовищем є адсорбована поверхнею металу волога навіть у вигляді тонкої плівки. У воді розчиняються в більшій або меншій мірі практично всі неорганічні і органічні сполуки, а також

гази. Дисоціація цих речовин збільшує електропровідність плівки і при наявності різниці потенціалів на межі двох металів починається анодне руйнування металу з більшим електровід'ємним потенціалом. При проектуванні приладів, машин необхідно мати уявлення про те, які частини (деталі) виробів є найбільш корозійно вразливі і які заходи необхідно прийняти для їх захисту.

Для прогнозування контактної корозії звичайно використовують електрохімічний ряд напруг (додаток 1), який не завжди відповідає реальним (стаціонарним) потенціалам, і тому його можна приймати до уваги тільки в самому загальному вигляді.

Ряд металів в умовах відкритої атмосфери утворюють на поверхні оксидну поверхневу плівку, яка зсуває значення стаціонарного потенціалу в більш позитивну область. Особливо це стосується алюмінію, хрому та деяких інших металів. Найбільше зміщення стаціонарного потенціалу спостерігається на анодованих алюмінієвих сплавах, як показано у табл.2.3.

Таблиця 2.3 – Значення стаціонарних потенціалів сплавів алюмінію

Сплав алюмінію	Неанодовані сплави	Анодовані сплави
АД-1	-0,436	-0,256
АМц	-0,338	-0,334
В95	-0,246	-0,461
Д16	-0,157	

У деяких випадках незначна різниця в потенціалах призводить до інтенсивної контактної корозії. Наприклад в дистильованій воді в парі алюмінієвих сплавів Д16 / В95 спостерігається інтенсивна корозія сплаву В95.

В табл.2.4 наведені значення потенціалів металів у дистильованій воді при рН = 6 і морській воді при рН = 7,5 при температурі 25 °С. Наведені дані дозволяють орієнтовно оцінити можливість підвищення швидкості контактної корозії. З двох металів, що знаходяться в контакті, буде кородувати той, у якого більш електровід'ємний потенціал.

Таблиця 2.4 – Значення потенціалів металів в дистильованій і морській воді

Метал	Потенціал у дистильованій воді, В	Метал	Потенціал у морській воді, В
Золото	0,306	Золото	0,243
Срібло	0,194	Срібло	0,149
Титан	0,181	Нікель	0,046

Латунь	0,145	Латунь	0,013
Мідь	0,140	Мідь	0,010
Бронза БрБ2	0,140	Бронза БрБ2	0
Нікель	0,118	Титан	-0,111
Алюміній 99,5	-0,169	Олово анодне	-0,184
Олово анодне	-0,175	Свинець 99,9	-0,259
Олово 98	-0,275	Кадмій анодний	-0,519
Свинець 99,9	-0,283	Алюміній 99,5	-0,667
Кадмій анодний	-0,574	Цинк, 100 мкм	-0,806
Цинк, 100 мкм	-0,807	Олово 98	-0,809

Метали, які мають близькі потенціали в даному корозійному середовищі, можуть контактувати один з одним.

З табл.2.4 видно, що потенціали більшості металів у морській воді мають електровід'ємніші значення, ніж у дистильованій воді, що свідчить про меншу стійкість металів у морській воді. Особливо велика різниця в значеннях потенціалів спостерігається для алюмінію 99,5, титану, міді, мідних сплавів і нікелю. Досвід експлуатації виробів показує, що корозійна стійкість є задовільною за умов, при яких різниця електродних потенціалів контактуючих металів виробів, або металу покриття і основного металу не перевищує 0,25 В.

В табл.2.5 наведені допустимі і недопустимі сполучення одних металів з іншими або з металами покриття. Якщо вказані сполучення неможливі, контактуючі поверхні ізолюють прокладками, лакофарбовими покриттями або мастилами. На швидкість контактної корозії впливають також структура і електропровідність плівок, що утворились з продуктів корозії, температура, тривалість корозійного процесу, співвідношення контактуючих поверхонь та ін.

Таблиця 2.5 – Припустимі і неприпустимі сполучення металів і покриття

Спряжені метали і покриття	Ag	Au, Pt, Pd	Хромонікелева сталь	Cr	Cu і сплави	Ni	Sn, Sn-Pb	Ti	Хромиста сталь	Вуглецева сталь	Cd	Al окс	Al	Zn	Mg
Ag	0	0	0	0	0	1	1	0	0	2	2	2	2	2	2
Au, Pt, Pd	0	0	0	0	0	1	1	0	0	2	2	2	2	2	2
Хромонікелева сталь	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	2	2	2	2
Cr	0	0	0	0	1	0	1	0	0	2	2	2	2	2	2
Cu і сплави	0	0	0	1	0	0	1	0	1	2	2	2	2	2	2
Ni	1	1	0	0	0	0	0	0	0	2	2	1	2	2	2
Sn, Sn-Pb	1	1	0	1	1	0	0	0	1	2	1	0	1	1	2
Ti	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	1	2	2	2

Хромиста сталь	0	0	0	0	1	0	1	0	0	2	2	2	2	2	2
Вуглецева сталь	2	2	1	2	2	2	2	2	2	0	1	2	2	2	2
Cd	2	2	2	2	2	2	1	2	2	1	0	0	1	1	2
Al окс	2	2	2	2	2	1	0	1	2	2	0	0	0	0	1
Al	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	1	0	0	1	2
Zn	2	2	2	2	2	2	1	2	2	2	1	0	1	0	1
Mg	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	1	2	1	0
Умовні позначення: 0 – корозія відсутня; 1 – слабка корозія; 2 – значна корозія.															

Отже, для запобігання контактної корозії необхідно підбирати метали покриття таким чином, щоб різниця потенціалів на межі контакту двох металів була мінімальною, а також створювати надійну герметизацію цієї зони неелектропровідними вологостійкими полімерними матеріалами.

2.4. Вимоги до поверхні деталей (металу основи)

Деталі, що надходять на гальванічну дільницю, повинні мати такий стан поверхні, який би забезпечував одержання якісних покриттів.

Шорсткість поверхні основного металу повинна бути не більшою, ніж, мкм:

- Rz 40 – під захисні покриття;
- Ra 2,5 – під захисно-декоративні покриття;
- Rz до 40 – під спеціальні покриття залежно від функціонального призначення;
- Ra 1,25 – під тверді і електроізоляційні анодно-оксидні покриття.

Зазначені вимоги до шорсткості поверхні не поширюються на неробочі важкодоступні для обробки і неробочі внутрішні поверхні деталей, різьбові поверхні, поверхні зрізу штампованих деталей товщиною до 4 мм, а також на деталі, шорсткість основного металу яких встановлена відповідними вимогами.

Необхідність доведення шорсткості зазначених поверхонь до встановлених значень повинна бути обумовлена в конструкторській документації.

На поверхні деталей не припустимі: неоднорідність прокату, загорнена окалина, задирки, розшарування і тріщини, що виявилися після травлення, полірування і шліфування; пори і раковини, що виводять розміри деталі після контрольного зачищення за граничні відхилення.

Поверхня деталей, виготовлених з гарячекатаного металу, повинна бути очищена від травильного шламу, продуктів корозії основного металу й інших забруднень.

Поверхня деталей після механічної обробки повинна бути без видимого прошарку мастила або емульсії, металевої стружки, задирок, пилу і продуктів корозії.

Гострі кути і кромки деталей повинні бути закруглені радіусом не менше 0,3 мм або мати фаски, за винятком технічно необхідних випадків.

Поверхня деталей після абразивної обробки, наприклад гідропіскоструминної, галтування та іншої, повинна бути без травильного шламу, продуктів корозії і задирок.

Поверхня шліфованих і полірованих деталей повинна бути без забоїн, вм'ятин, припалів, рисок, задирок, дефектів від рихтувального інструменту.

Поверхня литих і кованих деталей повинна бути без газових і усадочних раковин, включень окалини, спаїв, недоливів, тріщин.

Відхилення, що допустимі на поверхні литих деталей (вид, розмір і кількість), встановлюють у конструкторській документації або в НТД.

Шви на зварних і паяних деталях повинні бути зачищені, безперервні на всьому периметрі і виключати затікання електроліту в зазор.

Переривчасті шви повинні бути попередньо загерметизовані. Негерметичні шви можуть покриватися тільки в окремих випадках, передбачених технічною документацією.

Шви на деталях з титанових сплавів повинні бути виконані аргонно-дуговим зварюванням.

Вимоги до основного металу допускається вказувати в технічній або конструкторській документації.

При нанесенні гальванічних покриттів важливу роль відіграють форма і складність профілю деталей. Залежно від цього всі деталі, які обробляються в гальванічному виробництві, поділяють на три групи, наведені в табл. 2.6.

Таблиця 2.6 – Класифікація деталей за групою складності

Група складності	Характеристика поверхні деталей
I	Поверхні деталей простої форми, в тому числі з отворами, але без різьблення – пластини, планки, фланці, деталі з ребрами жорсткості, циліндричні деталі, валики, штифти тощо
II	Поверхні деталей, в тому числі з отворами та/або різьбою, які не мають

	важковимиваних ділянок, що затримують стікання рідини – кріпильні деталі з різьбою, рельєфні деталі з наскрізними отворами, штамповані деталі без порожнин: петлі, гаки, кручені пружини, гвинти, болти тощо
III	Поверхні деталей, що мають важковимивані ділянки, в яких може затримуватися розчин, або порожнини, здатні зачерпувати електроліт, деталі з глухими отворами та з внутрішньою різьбою

2.5. Загальні вимоги до покритть

До виробів після нанесення на них гальванічних покриттів пред'являють такі вимоги:

- поверхня виробів повинна мати якісний зовнішній вигляд і дрібнокристалічну структуру;
- покриття повинні бути міцно зчепленими з основним металом;
- мати мінімальну поруватість;
- бути рівномірними за товщиною.

Крім того, у випадку покритть сплавами встановлюють вимоги до хімічного складу, а для неметалевих неорганічних покритть – вимоги до захисних властивостей і, за необхідності, – до товщини.

Поверхня полірованих покритть повинна бути від блискучої до дзеркальної з рівномірним блиском за винятком отворів і пазів, внутрішніх поверхонь і вгнутих ділянок деталей складної конфігурації. Поверхня крацьованих покритть повинна бути напівблискучою.

За зовнішнім виглядом покриття повинні відповідати вимогам, зазначеним нижче.

Фізичні константи металів, що найбільш широко використовуються в гальванотехніці, наведені в табл.2.7.

Таблиця 2.7 – Фізичні константи металів, що використовуються в гальванотехніці

Метал	Атомна маса, г/моль	Густина, г/см ³	Валентність металу	Електрохімічний еквівалент, г/А·год)
Ag	107,87	10,50	1	4,025
Al	26,98	2,7	3	0,336
Au	196,97	19,32	1	7,357
			3	2,45
Bi	209	9,8	3	2,6
Cd	112,4	8,65	2	2,1
Co	58,93	8,9	2	1,1
Cr	52,0	7,19	3	0,647
			6	0,323

Cu	63,55	8,92	1	2,371
			2	1,185
Fe	55,85	7,86	2	1,044
Ni	58,7	8,91	2	1,095
Pb	207,2	11,34	2	3,864
			4	1,93
Pd	106,4	12,02	2	1,99
Pt	195,09	21,45	2	3,64
Rh	102,91	12,44	3	1,28
Sn	118,7	7,28	2	2,214
			4	1,107
Ti	47,9	4,5	4	0,444
Zn	65,38	7,13	2	1,22

Цинкове і кадмієве покриття. Колір цинкового і кадмієвого покриття – світло-сірий або сріблито-білий з блакитнуватим відтінком. Колір цинкового покриття з безбарвним хроматуванням – від кольору металевого покриття до блакитного. Можливі райдужні, незначні фіолетовий і жовтуватий відтінки.

Колір кадмієвого покриття з безбарвним хроматуванням – від кольору металевого покриття до сріблито-жовтуватого. Можливі райдужні відтінки.

Колір цинкового і кадмієвого райдужно-хроматованого покриття – від жовтувато-зеленого до золотаво-жовтого з райдужними відтінками. Колір кадмієвого покриття з хроматуванням хакі – від кольору хакі до коричневого.

Колір цинкового покриття з хроматуванням “хакі” – від кольору хакі до темно-зеленого.

Мідне покриття. Колір покриття – від ясно-рожевого до темно-червоного. Відтінок не нормується. Нарости міді на покритті, отриманому з метою захисту від цементації, не є бракувальною ознакою. Можливі кольори мінливості, потемніння покриття при зберіганні перед монтажем.

Нікелеве покриття. Колір покриття, отриманого з електролітів без добавок, що утворюють блиск, – сріблито-білий із жовтуватим відтінком. Колір нікелевого покриття, отриманого з електролітів з блискоутворюючими добавками – сріблительний з жовтуватим відтінком. Можливий більш темний колір в отворах і пазах, на внутрішніх поверхнях, на вгнутих ділянках деталей складної конфігурації і на місцях сполучення нероз’ємних складальних одиниць.

Нікелеве покриття, отримане хімічним способом. Колір – сіро-сталевий з жовтуватим відтінком.

Хромове покриття. Колір захисно-декоративного покриття без полірування – сріблисто-сірий. Колір полірованого покриття – срібlistий з блакитнуватим відтінком. Колір твердого (зносостійкого) покриття – світло-сірий з синюватим або молочно-матовим відтінком. Колір молочного покриття – від молочного до світло-сірого.

Олов'яне покриття. Колір оплавленого, неоплавленого олов'яного покриття і покриття з хроматуванням – від сріблисто-білого до сірого. Можливий жовтуватий відтінок. Оплавлене покриття – блискуче. Колір олов'яного покриття, отриманого хімічним способом, – світло-сірий.

Свинцеве покриття. Колір покриття – від світло-сірого до темно-сірого. Відтінок не нормується. Можливо побіління покриття від нерівномірного сушіння повітрям.

Покриття сріблом і сплавом срібло-сурма. Колір срібного покриття – сріблисто-білий. Колір срібного покриття з електrolітів з добавками, що утворюють блиск, і срібного хроматованого покриття – сріблисто-білий з жовтуватим відтінком. Колір срібного покриття, отриманого хімічним способом, – білий. Потемніння покриття при збереженні перед монтажем і зміна кольору покриття від світло-рожевого до світло-коричневого після термообробки, запресування в пластмасу і т.п. не є бракувальною ознакою за умови збереження працездатності виробу.

Золоте покриття. Колір покриття – від золотаво-жовтого до темно-жовтого.

Платинове покриття. Колір покриття – від світло-сірого до сірого.

Покриття паладієм. Колір покриття – від сріблисто-білого до світло-сірого з жовтуватим відтінком. Одиничні темні плями, кольори мінливості – від світло-коричневого до фіолетового, що утворюються при нагріванні, не є бракувальною ознакою.

Покриття родієм. Колір покриття – світло-срібlistий, можливий блакитнуватий відтінок.

Покриття сплавом мідь-олово (бронза). Колір високоолов'яного покриття – від сріблисто-білого до сірого. Відтінок не нормується. Колір малоолов'яного покриття – золотавий. Відтінок не нормується. Потемніння покриття при збереженні перед монтажем не є бракувальною ознакою.

Покриття сплавом мідь-цинк (латунь). Колір покриття – від світло-жовтого до світло-рожевого. Колір покриття на деталях, призначених під гумування, жовто-зелений або від сірого до чорного. Покриття бархатисте.

Покриття сплавом олово-нікель. Колір покриття – срібlisto-сірий. Можливі сірий, рожевий і фіолетовий відтінки.

Покриття сплавом олово-свинець. Колір покриття – від світло-сірого до темно-сірого. Відтінок не нормується. Оплавлене покриття сплавом – блискуче. Можливі напливи металу в межах допуску на товщину покриття, що не заважають монтажу і не впливають на працездатність виробу.

Покриття сплавом олово-цинк. Колір покриття – срібlisto-білий. Відтінок не нормується.

Чорне і термічно окисдоване покриття. Колір – від чорно-сірого до чорного. Можливі кольори мінливості на вгнутих ділянках деталей складної конфігурації.

Покриття фосфатне на сталі. Колір покриття – від світло-сірого до чорного і чавунного залежно від марки металу, попередньої механічної і термічної обробки і складу розчину для фосфатування. Колір покриття після насичення маслом, емульсією, лаком або після гідрофобування – від темно-сірого до чорного. Покриття повинно мати дрібнокристалічну структуру, може бути крупнокристалічна структура покриття, що не призначені під фарбування.

Анодно-оксидне покриття на алюмінії і його сплавах. Колір покриття – від світло-сірого до темно-сірого, на деталях з багатокомпонентних і ливарних алюмінієвих сплавів – від світло-сірого до темно-коричневого. Колір покриття, отриманого з хроматних електrolітів, – від молочного до сірого, можливі кольори мінливості. Колір хроматованого покриття – від світло-зеленого до жовто-зеленого, на деталях з багатокомпонентних і ливарних алюмінієвих сплавів – від сірого до темно-сірого. Колір пофарбованого покриття повинен відповідати кольору барвника. Відтінок не нормується. На деталях з багатокомпонентних і ливарних алюмінієвих сплавів можливі відблиски різноманітних тонів.

У випадку одержання неякісних покриттів їх видаляють одним із способів, які наведені у додатку 5.

Контрольні запитання до розділу 2

- 1) Якими бувають неорганічні покриття за природою матеріалу, який їх утворює?
- 2) Якими бувають неорганічні покриття за своїм призначенням?

- 3) На які групи поділяють металеві покриття за характером захисту основи від корозії?
- 4) Від яких факторів залежить вибір виду покриття?
- 5) Яким чином визначають необхідну товщину покриття?
- 6) Які вимоги пред'являють до шорсткості поверхні металу, який підлягає нанесенню покриття, і чому це важливо?
- 7) Які основні вимоги пред'являють до гальванічних покриттів?

3. ПІДГОТОВКА ДЕТАЛЕЙ ПЕРЕД НАНЕСЕННЯМ ГАЛЬВАНІЧНИХ ПОКРИТТІВ

3.1 Механічна підготовка

3.1.1 Призначення механічної підготовки

Механічна підготовка призначена для видалення з поверхні деталей нерівностей, подряпин, раковин, а за необхідності – надання поверхні блиску, тобто підвищення чистоти обробки поверхні або зменшення її шорсткості.

Під шорсткістю розуміють різницю висот між мікровиступами і мікрозападинами. Для кількісної оцінки шорсткості поверхні використовують параметри R_a і R_z . Параметр R_a , мкм, являє собою середню висоту всіх нерівностей профілю, параметр R_z , мкм, – середню висоту найбільших нерівностей профілю. Залежно від величин цих параметрів визначається клас шорсткості поверхні, як показано в табл. 3.1.

Таблиця 3.1 – Класи шорсткості поверхні металів

Класи шорсткості	Параметри шорсткості, мкм		Класи шорсткості	Параметри шорсткості, мкм	
	R_a	R_z		R_a	R_z
1	80 – 40	320 – 160	8	0,63 – 0,32	3,2 – 1,6
2	40 – 20	160 – 80	9	0,32 – 0,16	1,6 – 0,8
3	20 – 10	80 – 40	10	0,16 – 0,08	0,8 – 0,4
4	10 – 5,0	40 – 20	11	0,08 – 0,04	0,4 – 0,2
5	5,0 – 2,5	20 – 10	12	0,04 – 0,02	0,2 – 0,1
6	2,5 – 1,25	10 – 6,3	13	0,02 – 0,01	0,1 – 0,05
7	1,25 – 0,63	6,3 – 3,2	14	<0,01	0,05 – 0,025

Вимоги до стану поверхні основного металу залежать від призначення покриття (див. розділ 2). Якщо поверхня має більшу шорсткість, то покриття переважно осаджується на мікровиступах. Це призводить до зайвих витрат металу на покриття, а при експлуатації спостерігається погіршення корозійної стійкості внаслідок підвищеного вмісту вологи в мікрозападинах, зниження зносостійкості та інших характеристик.

Таким чином, стан поверхні основного металу в значній мірі може бути причиною незадовільного зовнішнього вигляду, відшарування, низьких корозійних, механічних та інших властивостей покриття.

Основними видами механічної підготовки поверхні деталей під гальванічні покриття є: механічні шліфування і полірування, галтування, шліфування і полірування в барабанах та вібраційних пристроях, крацювання та струминно-абразивна обробка. Кожний спосіб обробки характеризується певною точністю, діапазоном мікронерівностей, формою і напрямком їх розташування.

3.1.2. Шліфування

Шліфування застосовують для усунення подряпин, забоїн, рисок та інших дефектів на поверхні деталей, а також для одержання гладкої і рівної поверхні. В процесі шліфування відбувається зняття тонкої стружки металу гострими ріжучими гранями зерен абразивних матеріалів.

Залежно від стану поверхні деталі шліфування ведуть у декілька переходів з поступовим зменшенням розміру зерен абразиву від першої операції до останньої.

Абразивні матеріали за розміром зерен поділяють на три групи:

- шліфзерно – 200, 160, 135, 100, 80, 63, 50, 40, 33, 25, -20, 16;
- шліфпорошки – 12, 10, 8, 6, 5, 4, 3;
- мікропорошки – М40, М28, М14, М10, М7, М5, М1.

Шліфування проводиться на шліфувально-полірувальних верстатах різної конструкції (рис.3.1, рис.3.2, рис.3.3) за допомогою шліфувальних кругів, що виготовляють з повсти, бязі, брезенту, сизалю, на робочу поверхню яких за допомогою різноманітних клеїв наносять абразив (накатані круги). Застосовують круги різноманітних розмірів і профілів.

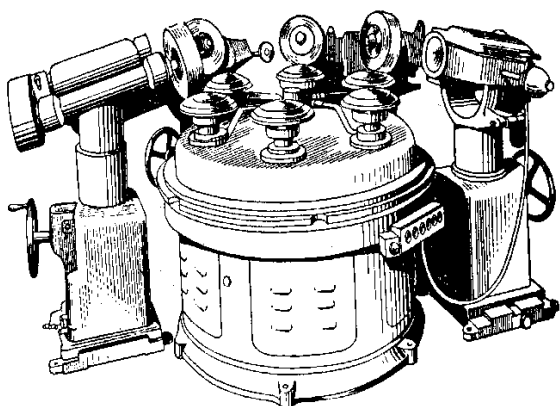


Рисунок 3.1 – Шестишпіндельний шліфувально-полірувальний полуавтомат

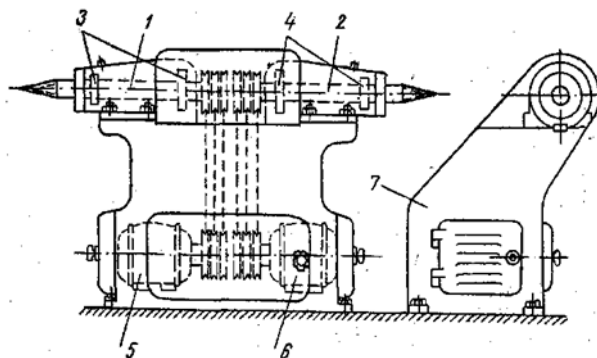


Рисунок 3.2 – Двошпіндельний шліфувально-полірувальний верстат

Повстяні і фетрові круги мають високу щільність, тому їх застосовують для обробки виробів з гострими і прямими кутами, вирізами. Повстяним кругам можна надати будь-який профіль. У великосерійному виробництві, особливо в автомобільній промисловості, застосовують пелюсткові круги і гнучкі абразивні стрічки.

Пелюсткові круги (рис. 3.4) зібрані зі смужок наждачного полотна на тканинній або паперовій основі, які радіально розташовані і міцно закріплені в барабані одним кінцем. Круги виготовляють різних діаметрів і товщини. При обертанні круга такі стрічки-пелюстки мають свіжу ріжучу поверхню і спроможні видаляти матеріал з фасонної поверхні деталі, доводячи параметр шорсткості Ra до 0,63 – 0,04 мкм.

Нескінченні гнучкі абразивні стрічки застосовують при обробці виробів на ручних верстатах (рис. 3.3) і автоматичних лініях. Їх перевага, в порівнянні з обробкою кругами, зумовлюється постійною швидкістю різання, еластичністю і пружністю стрічки, можливістю обробки великих поверхонь деталей, зменшенням сил різання і нагріву деталей, відсутністю необхідності в балансуванні та правці інструменту, безпекою роботи. При цьому є широкі можливості для агрегативання й автоматизації процесу.

Залежно від форми поверхні, що обробляється, і вимог до точності обробки стрічка вільно розташовується на кругу або притискується до поверхні деталі за допомогою ролика, жорсткого копіру відповідної форми або пружного елемента.

Вільною ділянкою стрічки звичайно виконуються операції при низьких вимогах до геометричної точності поверхні або при зніманні малих припусків. Підтискний елемент застосовують при виготовленні деталей як простої, так і складної форми, з великими і малими припусками, у тому числі і нерівномірними.

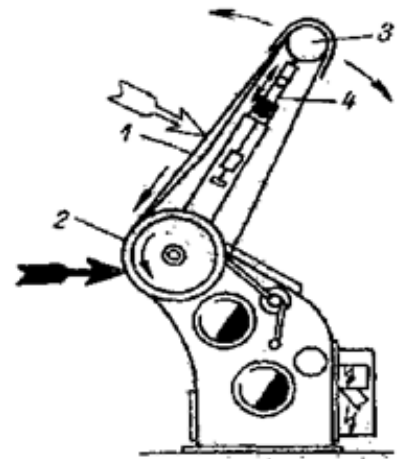


Рисунок 3.3 – Схема верстата з нескінченною абразивною стрічкою: 1 – стрічка; 2 – контактна шайба; 3 – ведучий ролик; 4 – кронштейн

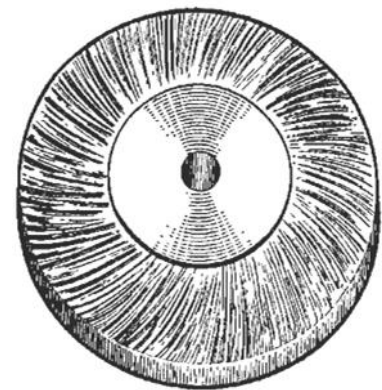


Рисунок 3.4 – Пелюстковий шліфувальний круг

Промисловість виробляє склесні, водостійкі, неводостійкі абразивні стрічки на тканинній або паперовій основі: Довжина стрічки може бути від 500 до 3000 мм і ширина – від 8 до 900 мм.

Для запобігання налипанню металу на поверхню шліфувального інструменту, підвищення стійкості пелюсткових і накатаних кругів, стрічок здійснюють їх імпрегнування або змащують спеціальними матеріалами. При цьому поліпшується якість обробки і підвищується стійкість інструменту при застосуванні імпрегнатора, що містить такі компоненти (у вагових відсотках):

- синтетичні жирні кислоти фракції $C_{17} - C_{20}$ або стеарин –71–76,
- триетаноламін – 21–27,
- поліоксиетиленгліколевий ефір олеїнової кислоти (Олеокс-7) – 3–7, або: • стеарин або суміш синтетичних жирних кислот $C_{12} - C_{20} - 65-85$,
- суміш поліетиленгліколевих ефірів вищих жирних спиртів $C_{14} - C_{18} - 15 - 35$.

При обробці нескінченною стрічкою часто застосовують мастильно-охолоджуючі рідини. Після механічного шліфування стан поверхні металу відповідає 8–9 класу шорсткості ($R_z = 25 \div 0,16$ мкм).

3.1.3. Механічне полірування

У процесі механічного полірування одержують блискучу (дзеркальну) поверхню шляхом вирівнювання дрібних нерівностей попередньо шліфованої поверхні будь-яких металів і сплавів різноманітної твердості. При поліруванні знімається незначний шар металу (0,01–0,03 мм). Полірування здійснюється за допомогою спеціальних паст, які наносяться на м'які еластичні круги. Гладкість поверхні при поліруванні досягається не скільки за рахунок зрізання мікровиступів, скільки внаслідок перерозподілу металу по поверхні, тобто втирання металу з мікровиступів до мікрозападин. Значну роль при поліруванні відіграють хімічні і термохімічні процеси. Поверхня металу внаслідок дії на неї навколишнього середовища, нагріву та компонентів, що містяться в полірувальній пасті, вкривається оксидними і солевими плівками, які значно легше видаляються з поверхні, ніж чистий метал. Тому при поліруванні твердість абразивних матеріалів не має такого значення, як при шліфуванні металу. Параметр шорсткості після полірування $Ra = 0,16...0,02$ мкм. Для кожного оброблюваного матеріалу потрібні відповідні полірувальний інструмент, режим обробки і полірувальне абразивне середовище.

Як полірувальний інструмент використовують круги з фетру, повсти, тканин, гуми, пластмаси, шкіри та ін. (рис. 3.5). Найбільше поширені тканинні

бавовняні круги і повстяні напівгрубововняні і тонкововняні. Вони повинні мати рівномірну щільність і правильну геометричну форму, що виключає биття. Діаметр тканинних кругів – від 200 до 500 мм, товщина 8–15 мм, повстяні – товщиною до 55 мм.

При поліруванні тканинним бавовняним кругом його листи повинні працювати тільки своїм краєм, не розводяться у боки. Інакше в зіткненні з деталлю будуть входити бічні поверхні листа, незмазані полірувальною пастою, що призведе до перегріву і загоряння тканини і забрудненню деталей. Круги повинні

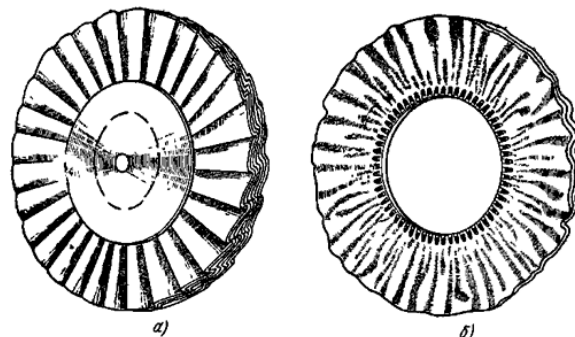


Рисунок 3.5 – Самовентильовані полірувальні круги

бути виготовлені з суцільної тканини. Це підвищує їх стійкість, безпечність в роботі і якість полірування. Обов'язковою умовою полірування є шаржування кругів пастами. Пасту поділяють на рідкі і тверді, на жировій основі і водозмивні. Застосування рідких паст особливо ефективно в автоматичних установках, в яких вони подаються на оброблювані ділянки деталей пневморозливом.

Полірувальна паста складається з абразивного порошку, жирової зв'язки і спеціальних добавок, які активують процес полірування. Звичайно полірувальна паста містить 60–70 % абразиву, 30–40 % жирової зв'язки і приблизно 2 % активуючих добавок. Як абразивний матеріал використовують оксиди хрому (III), оксиди заліза (III), оксиди алюмінію, віденське вапно тощо. Найбільш універсальним абразивом є Cr_2O_3 .

При застосуванні паст на жировій основі виникають труднощі з видаленням з поверхні металу залишків пасту. Зважаючи на це в НТУ “ХПІ” розроблені водозмивні полірувальні пасту. Ці пасту покращують санітарно-гігієнічні умови праці, виключають використання легкозаймистих (бензин, уайт-спірит), шкідливих органічних розчинників (трихлоретилен, тетрахлоретилен), зменшують пожежну небезпечність при очищенні виробів. В процесі полірування такими пастами відбувається додаткове знежирення деталей. Для очищення залишків пасту достатньо обробки в звичайних ваннах хімічного й електрохімічного знежирення або в гарячих водних розчинах ПАР та ін.

Обов'язковою складовою частиною полірувальних паст є наявність абразивних мікропорошків, з яких частіше використовують корунд, карбіди кремнію, титану, оксид заліза, оксид хрому, віденське вапно та ін. За допомогою полірування основного металу поверхні надається блиск, а клас шорсткості підвищується до 12–13. У табл.3.2 наведені деякі склади полірувальних паст різноманітного призначення.

Таблиця 3.2 – Пасты для полірування металів

Метал, що полірується	Компоненти	Вміст, %
Вуглецева і нержавіюча сталь	Оксид хрому	73
	Стеарин	17
	Олеїнова кислота	10
Алюміній, нікель, мідь та її сплави	Оксид заліза	45
	Олеїнова кислота	25
	Стеарин	18
	Парафін	5
Вуглецева і нержавіюча сталь, мідь та її сплави, алюміній	Водозмивна паста:	
	Оксид хрому	70
	Поліетиленгліколь ПЕГ-115	10
	Препарат ОС-20	6
	Моноетаноламід	14
Мідь та її сплави, алюміній	Водозмивна паста	
	Мікропорошок КО-7	70
	Поліетиленгліколь ПЕГ-115	8
	Препарат ОС-20	6
	Моноетаноламід	16
Алюміній та його сплави	Водозмивна ЖВП-60:	
	електрокорунд М 20	60
	триетаноламінове мило синтетичних жирних кислот C ₁₇ – C ₂₁	18
	поліоксетиленгліколеві ефіри олеїнової кислоти (Олеокс-7)	5
	бензотриазол	0,1
вода	16,9	

3.1.4 Галтування, вібраційна обробка, крацювання

Різновидом шліфування і полірування деталей є абразивна обробка деталей насипом у герметичних барабанах або ковпаках.

Галтування забезпечує видалення задирок, окалини, нерівностей, ливарного шламу та ін

Конструкції ковпакових і барабанних установок різноманітні (рис.3.6, рис.3.7) і поділяються на дві групи: для сухого і мокрого галтування, а залежно від очікуваної якості оброблюваних деталей – на підводне шліфування і підводне полірування. В барабани і ковпаки разом з деталями завантажують абразивні матеріали: бій наждакових кругів, фарфору, корунд, кварцевий пісок,

сталеві стружки, шкіру, кукурудзяні качани, бій фруктових кісточок (слив, вишень, морелі тощо). Співвідношення об'ємів абразиву і деталей повинно складати від 3 : 1 до 8 : 1 при заповненні барабана на 2/3 об'єму.

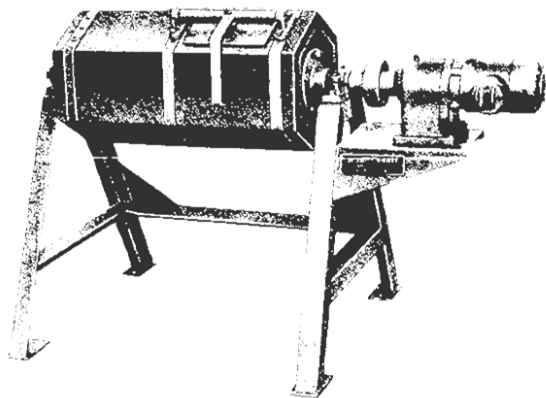


Рисунок 3.6 – Барабан для галтування з горизонтальною віссю обертання

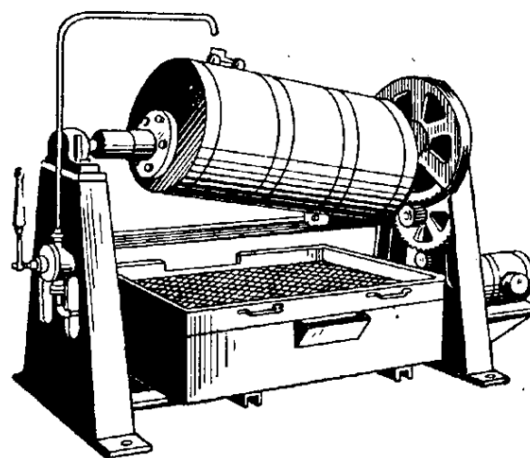


Рисунок 3.7 – Барабан для галтування з діагональною віссю обертання

Обробку деталей з легких металів рекомендується виконувати в ковпаках. У випадку мокрого галтування застосовують для сталевих і чавунних деталей 1–3 % розчини кальцинованої соди, тринатрійфосфату, їдкою натру, кислот тощо. Частота обертання барабанів визначається розміром деталей і діаметром барабанів і знаходиться в межах 20–60 об/хв. Час обробки сягає від 2–4 до 60 год. Галтування застосовують для деталей, які не мають жорстких допусків за розмірами.

Підводне шліфування і підводне полірування здійснюються у перфорованих барабанах, занурених у ванни з 1–3 % розчином кальцинованої соди, тринатрійфосфату або господарчого мила. При такій обробці деталі амортизуються розчином, що пом'якшує співударі, продукти абразивного зносу видаляються через отвори барабанів, а сам процес завдає значно менше шуму.

При підводному шліфуванні використовується такий же абразив, як і при галтовці, а при підводному поліруванні абразивом служать сталеві кульки, обрізки шкіри, опилки.

Вібраційна обробка є найбільш розповсюдженим процесом оздоблювально-зачисної обробки поверхні деталей. До її очевидних переваг – простоти використання, великої продуктивності, доброї якості обробки – варто додати те, що вона безпосередньо підвищує надійність і довговічність виробів. Цей ефект досягається за рахунок того, що при вібраційній обробці

відбувається закруглення гострих крайок, видаляються поверхневі забруднення, стружка, знімаються пригари та інші поверхневі дефекти. На рис.3.8 показані порівняльні схеми очистки поверхні деталей при галтуванні і вібраційній обробці.

Деталі після такої обробки стають більш надійними. Саме з цієї причини, у всіх промислово розвинутих країнах деталі обов'язково проходять цю стадію обробки. Інколи вібраційна обробка застосовується і на проміжних стадіях виготовлення деталей. Вібраційна обробка поверхні деталей

заснована на рівномірному зрізанні мікронерівностей частками абразивного робочого середовища, що вібрує. Частіше за все застосовується мокра обробка. Робоче середовище складається з абразивного матеріалу і рідини, що разом з оброблюваними деталями розміщуються в спеціальній камері, змонтованій на пружинних підвісках, що дозволяє їй здійснювати коливання в різноманітних напрямках. Коливання камери створюються за допомогою вала з нерівноваженими вантажами, дебалансного вібратора.

В окремих випадках деталі обробляються самі з собою без використання абразиву і робочої рідини. Цей спосіб застосовується, наприклад при обробці метизів.

У загальному випадку, оздоблювально - зачисна обробка поділяється на грубу обробку, при якій видаляються великі задирки, окалина, фарба, іржа, сильні масложирові забруднення, вирівнюється поверхня, видаляються подряпини від ручного інструмента, і тонку, коли проводиться шліфування, видалення невеликих задирок, закруглення гострих крайок, знежирення поверхні.

Амплітуда і частота коливань значно впливають на продуктивність, шорсткість оброблюваної поверхні, ступінь і глибину наклепу, рівень і характер розподілу залишкових напруг. Залежно від матеріалу і форми деталей, технічних вимог підбирають режими обробки. Жорсткі вироби з необхідною шорсткістю поверхні $R_a = 1,25$ мкм обробляються при амплітуді 2–4 мм із частотою 1200–1500 коливань/хв. Шліфування і полірування з шорсткістю

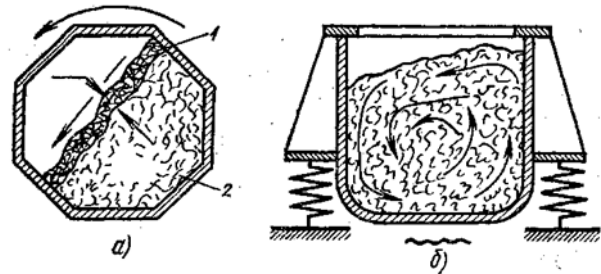


Рисунок 3.8 – Схема обробки деталей в барабанах: а) – при галтуванні; б) – при вібраційній обробці; 1 – зона активного перемішування; 2 – пасивна зона.

менше $R_a = 1,25$ мкм, а також деталей складного профілю і малої жорсткості проводяться при амплітуді 1–2 мм із частотою 1500–3000 коливань/хв.

Як робочі тіла для грубої обробки використовують абразивні призми, наприклад марки ПТ, абразивні гранули, природний абразив різних фракцій, бій шліфувальних кругів.

При тонкій обробці застосовують керамічні і скляні кульки, абразив на полімерних зв'язуючих, а для вигладжування поверхні використовують металеві кульки, шматочки шкіри, бруски твердих порід дерева, шкарлупу горіха та ін. Деталі можуть як вільно знаходитись в камері, так і бути жорстко закріплені у випадку їх великих розмірів.

Механічні коливання створюються за двома або трьома координатами. У процесі обробки абразивними частками відбуваються мікроудари з одночасним ковзанням їх по поверхні. Віб्रोабразивна обробка підвищує продуктивність підготовки деталей завдяки суміщенню в одному робочому процесі декількох операцій, виключає необхідність базування, закріплення і суворої орієнтації заготовок і інструменту, скорочує витрати матеріалів, звільняє устаткування та ін.

Робоча камера завантажується до 80–85 % від її об'єму. Співвідношення за об'ємом між наповнювачем і деталями частіше за все складає 1 : 1, 2 : 1, 3 : 1. При поліруванні або обробці деталей складної форми і малої жорсткості це співвідношення зростає від 5 : 1 до 20 : 1.

При мокрій вібро-обробці робочі рідини захищають наповнювач від засалювання, запобігають потемнінню і корозії поверхні, виявляють інші функціональні властивості. Робочі рідини можуть бути кислими, лужними, мильними, до складу яких входять кислоти неорганічні й органічні, луки, солі лужних металів, ПАР, інгібітори корозії. Склад розчину визначається матеріалом оброблюваних деталей і складає 3–5 % від об'єму контейнера. Рекомендуються такі склади, ваг.%: поліефір на основі поліпропілену – 54–70, суміш поліетиленгліколевих ефірів вищих жирних спиртів – 15–20, олеїнова кислота – 2,5, триетаноламін – 1,2, абразивний порошок – до 100 %; міздровий клей – 1,5–7,5, кістковий клей – 0,1–0,5, олеїнова кислота – 5–10, кальцинована сода – 3–15, абразивний порошок – 40–60, вода – до 100 %.

Після обробки деталі промивають у розчинах, що пасивують: чорні метали – у 1,5–3 % - му розчині кальцинованої соди, кольорові метали – у 0,3 % розчині хромпіку з додаванням 5–7 г/л ОП-7 або ОП-10. Добре зарекомендував

себе водний розчин «Тракторина» (3–5 %), придатний для обробки чорних і всіх кольорових металів.

Час віброобробки складає 45–150 хв. Для віброабразивної обробки застосовують вібраційні машини з різноманітною конструкцією робочих камер. Найбільше поширення одержали установки прямолінійної (об'єм камер від 50 до 200 л), тороїдно-гвинтової (100–400 л) і циліндричної форм.

Для видалення задирок, закруглення гострих крайок, очистки литих деталей від формовочних сумішей і припалів, очистки від окалини, підготовки поверхні деталей під гальванопокриття методом об'ємно-вібраційної обробки використовують очисні вібраційні машини з об'ємом робочої камери відповідно від 100 до 200 дм³.

Традиційний процес підготовки поверхні перед покриттям можна замінити віброхімічним, що здійснюється в одній установці. Суть процесу віброхімічної обробки складається в спільному впливі на поверхню оброблюваної деталі абразивних матеріалів або інших деталей (як у випадку обробки металовиробів) і хімічних агентів. Безперервний механічний вплив на поверхню деталі сприяє відновленню обробного розчину й евакуації продуктів взаємодії, що утворилися, хімічних компонентів із забрудненнями (оксидами, маслами, іржею тощо). Це дозволяє багаторазово знизити концентрацію (до 5 %) і агресивність хімічних агентів, виключити нагрівання розчинів. Віброхімічна обробка є ефективним способом підготовки під будь-які покриття – лакофарбове, гальванічне, хімічне, вакуумне напилювання, хіміко-термічне осадження. Час обробки під покриття, що вимагають глибокої підготовки – до 60 хв, в інших випадках – не перевищує 30 хв.

Крацювання застосовують для очистки поверхні від незначного шару окалини, забруднень, травильного шламу, а також з метою ущільнення срібних та золотих покриттів з наданням їх поверхні глянцею. Крацювання здійснюють за допомогою дискових щіток, набраних з пружистого тонкого дроту (рис.3.9). Для грубої очистки використовують крацювальні щітки з високовуглецевої, а для тонкої – з низковуглецевої сталі (діаметр дроту 0,05 – 0,4 мм). Деталі з алюмінієвих та цинкових сплавів обробляють щітками з латунного дроту діаметром 0,1–0,15 мм. Для крацювання м'яких металів (мідь, срібло, золото, олово) застосовують латунні, волосяні або капронові щітки.

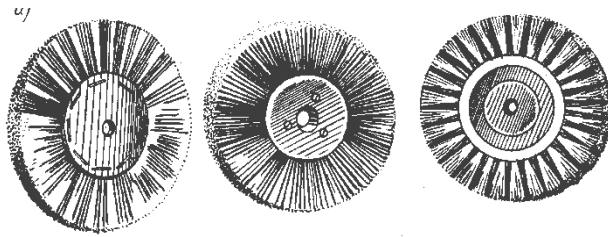


Рисунок 3.9 – Крацювальні щітки для очистки поверхні деталей

Крацювання срібних та золотих покриттів майже не супроводжується втратами благородних металів, особливо якщо на поверхню, що оброблюється, подається 0,5 % мильний розчин, або 3 % розчин поташу. Змочування щіток і виробів при крацюванні сприяє виникненню блиску поверхні.

При обробці чорних металів для зменшення зняття металу у робочу зону подають тонким струменем охолоджувальну або змочувальну рідину. Крацюванням можна досягти 10 класу шорсткості поверхні.

3.1.5. Струминна абразивна обробка

Струминна абразивна обробка служить для очищення виробів від окалини й іржі, видалення з поверхні задирок, забоїн, рисок та інших дефектів, в результаті чого поверхня стає чистою, матовою, без направлених рисок, виникає поверхневий наклеп, який її зміцнює. Розрізняють піскоструминну, дробоструминну та гідроабразивну обробку.

Подача твердих часток на деталь здійснюється за допомогою кінетичної енергії стиснутого повітря. Повітря попередньо очищають від води й масел у масловодоочисниках, а обробку деталей здійснюють у спеціальних піскоструминних або дробоструминних агрегатах.

Як абразивний матеріал застосовують абразивні порошки, металевий пісок і дріб, скляні кульки (бісер) та інші матеріали. Розмір зерен абразиву складає 0,15–1,5 мм і залежить від товщини стінок деталей. У процесі обробки металеві частки можуть впроваджуватися в оброблювану поверхню і при міжопераційному збереженні сприяють корозії. Щоб уникнути цього, необхідно враховувати електрохімічну сумісність абразиву і матеріалу деталі. Для подачі абразиву застосовують стиснуте повітря тиском 0,05–0,6 МПа залежно від розміру часток. На рис.3.10 зображена установка для ручної обробки абразивом поверхні деталей.

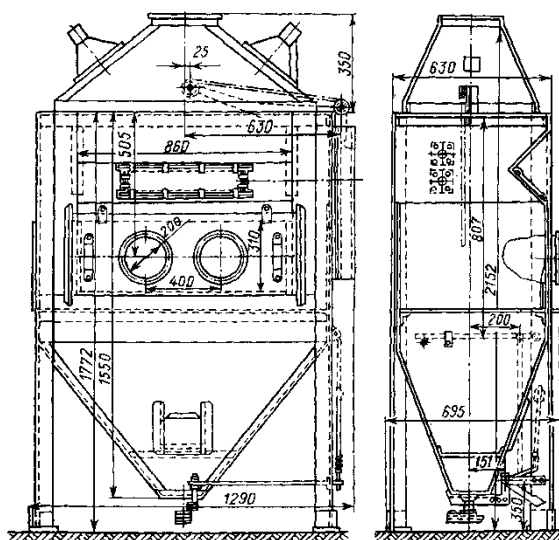


Рисунок 3.10 – Установка для піскоструминної обробки деталей

Широке застосування одержала струминна гідроабразивна обробка, для якої використовують суміш абразивного матеріалу з водою у співвідношенні 1 : 11 за об'ємом. Як абразивний матеріал застосовують зелений і чорний карбіди кремнію, електрокорунд, кварцевий пісок зернистістю в межах 80–160 мкм. Стійкість цих матеріалів знаходиться в співвідношенні 9 : 4 : 1. Оптимальна довжина струменю повинна бути в межах 50–100 мм і оптимальний кут зустрічі струменю з оброблюваною поверхнею 45°. Частіше за все для цього застосовують форсунки з діаметром сопла 8 мм при тиску повітря для підйому суспензії 60 МПа.

В останні роки знайшли застосування й інші засоби підготовки поверхні деталей: магнітно-абразивна і відцентрово-абразивна обробки.

Сутність магнітно-абразивної обробки полягає в тому, що деталь, яка має форму тіл обертання, вміщається між полюсними наконечниками електромагніта з невеличкими зазорами, в які подається абразивна суспензія, що має магнітні властивості. Відцентрово-абразивна обробка поверхні здійснюється під дією відцентрових сил за допомогою абразивної суспензії.

3.2. Хімічне і електрохімічне знежирення

3.2.1. Види жирових забруднень

Знежирення – це очистка поверхні основного металу від жирових забруднень, до яких відносять жири, консерваційні мастила, залишки полірувальних паст, абразивів, охолоджуючих емульсій тощо. Жиrowі

забруднення з'єднані з основою силами адгезії, тому їх видалення здійснюється внаслідок руйнування цих сил, яке відбувається в процесі знежирення.

Спосіб очистки поверхні від жирових забруднень визначається їх природою.

Жирові забруднення поділяють на дві групи: жири мінерального і жири рослинного чи тваринного походження. Жири першої групи (мінеральні масла, консистентні мастила, полірувальні пасти тощо) складаються із суміші високомолекулярних вуглеводнів (парафін, вазелін, солярове масло). Вони не розчиняються ані у воді, ані в лужних розчинах. Для їх видалення застосовують органічні розчинники.

Жири рослинного або тваринного походження також не розчиняються у воді, але реагують з водними розчинами лугів або солей лужних металів, створюючи розчинні у воді мила (омиляємі жирові забруднення). Тому для їхнього видалення деталі обробляють у лужних розчинах.

Деталі можуть бути забруднені жирами обох груп. У цьому випадку застосовують попереднє очищення в органічних розчинниках з наступним знежиренням у лужних розчинах, або вводять у лужні розчини речовини, що сприяють емульгуванню високомолекулярних вуглеводнів. Останнім часом широко застосовують обробку водними розчинами ПАР, що характеризуються сильною миючою спроможністю.

3.2.2. Знежирення органічними розчинниками

Органічні розчинники видаляють будь-які жирові забруднення. Вони мають незначний поверхневий натяг, тому добре змочують поверхню, що обробляється, легко проникають навіть у важкодоступні місця. Деталі занурюють у розчинник або обробляють його парою. В основному рекомендується застосовувати хлоровані вуглеводні: тетрахлоретилен, трихлоретилен, рідше – хладон-113 (трихлортрифторетан), який значно дорожчий за перші два розчинники. Хлоровані вуглеводні не горять, вибухобезпечні, швидко і повністю розчиняють жири, мінеральні масла та ін. Випарювання їх залишків з поверхні деталей після очищення відбувається практично миттєво без спеціального сушіння.

Найбільш якісно і швидко деталі знежирюються парою розчинника, який конденсується на холодній поверхні деталі. Конденсат, що утворюється, являє собою чистий розчинник, який не містить забруднень. Він ефективно розчиняє і видаляє жирові забруднення. Такий вид знежирення здійснюють у

герметично закритих установках з паровим обігрівом. На рис.3.11 наведено схему очищення деталей в трихлоретилені двофазним способом.

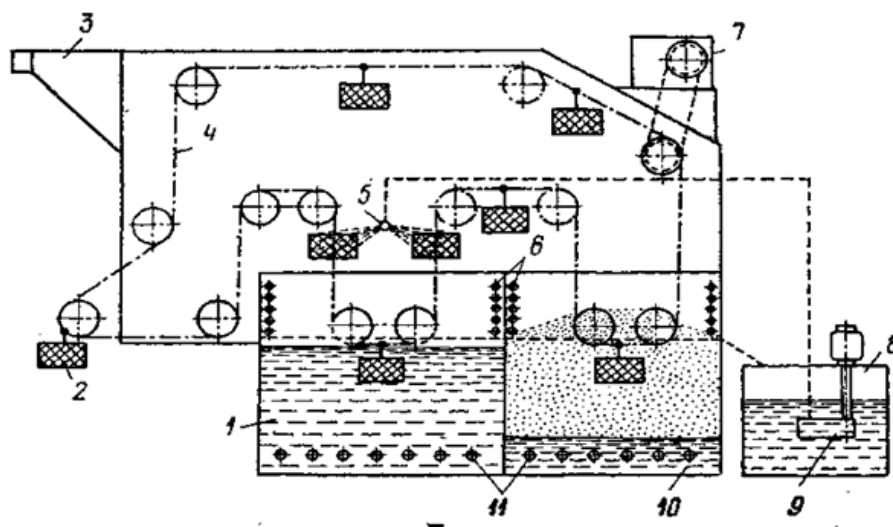


Рисунок 3.11 – Схема установки з конвеєром замкнутого типу для знежирення в трихлоретилені: 1 – ванна для обробки зануренням; 2 – підвіска з деталями; 3 – вентиляція; 4 – конвеєр; 5 – форсунки; 6 – холодильник; 7 – привід конвеєра; 8 – бак з ТХЕ; 9 – насос; 10 – ванна для знежирення в парі; 11 – нагрівач

Тетрахлоретилен при температурі кипіння 121 °С очищає всі метали, що проходять надалі гальванічну обробку. Титан рекомендується очищати в хладоні-113, в якому він цілком стійкий до корозії.

Хлоровані вуглеводні відрізняються високою реакційною спроможністю. Швидкість розчинення мінеральних масел у тетрахлоретилені в 1,3 рази більша, ніж у бензині, а в трихлоретилені – в 2,4 рази вища. Таким чином найбільше значення вона має в трихлоретилені. Але треба мати на увазі, що при потраплянні вологи трихлоретилен спроможний гідролізуватись з утворенням деякої кількості хлоридної кислоти, через що можлива корозія апаратури і деталей. У зв'язку з цим деталі перед знежиренням необхідно висушити, а ємність, що містить розчинник, захищати від потрапляння вологи. Знежирення в трихлоретилені проводять при температурі його кипіння, яка становить 87 °С. Алюміній, мідь і їх сплави, мідні покриття в цьому розчиннику обробляють при температурі не вище за 70 °С.

Для стабілізації трихлоретилену в нього додають 0,01 г/дм³ триетиламіну, монобутиламіну або уротропіну і при роботі стежать за тим, щоб рН водяної витяжки розчинника не знижувався нижче 6,8. У нагрітий до температури кипіння стабілізований трихлоретилен, деталі занурюють на 30 с,

а потім їх 0,5–5,0 хв витримують у парах розчинника. Така ж тривалість очищення і в тетрахлоретилені.

Хлоровані вуглеводні мають високу токсичність. Гранично допустима концентрація пари в повітрі в 30 разів нижча, ніж для бензину і складає 10 мг/м³. Проте їхнє застосування в закритих миючих установках, обладнаних витяжною вентиляцією й пристроєм для регенерації забрудненого розчинника, забезпечує високу якість очищення поверхні і є достатньо безпечним для обслуговуючого персоналу.

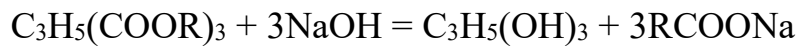
Слід мати на увазі, що відпрацьовані розчинники з високим вмістом жирових забруднень можуть стати горючими і, отже, пожежонебезпечними. Якщо застосування хлорованих вуглеводнів на підприємстві неможливе, допускається використання уайт-спіриту. Деталі промивають цим розчинником у спеціальних сталевих ваннах або в бачках за допомогою волосяних щіток і тканинних тампонів. Для повного видалення жирів і масел знежирення проводять у двох-трьох ємностях послідовно. Баки, ванни, столи для промивання обладнують місцевою вентиляцією.

Видалення мастил з невеличких партій деталей проводять у залізних ванночках з кришкою, що герметично закривається. Великі партії дрібних деталей занурюють у ванни (бачки) з розчинником у сітчастих кошиках, які періодично струшують. Високою продуктивністю характеризується знежирення деталей у ваннах, в які розчинник подається насосом під напором через струминні розподільники. Ванни обладнують кришками, вентиляцією, ножним педальним вмиканням.

У ряді випадків горючі розчинники змішують з хлорованими вуглеводнями, що сприяє підвищенню температури спалаху розчинника. При значному вмісті хлорованого вуглеводню суміш не загоряється. Хлоровані вуглеводні можуть використовуватися в ролі компонентів емульсії, що утворюється в результаті їх перемішування. Її застосування знижує витрати органічних розчинників і покращує санітарно-гігієнічні умови праці при очищенні деталей. Ефективна, наприклад, така емульсія, мас. %: тетрахлоретилен – 33; олеїнова кислота – 1,5; вода – 56,15; аміак – 0,15; уайт-спірит – 9,0; гідрокарбонат кальцію – 0,2.

3.2.3 Хімічне знежирення в лужних розчинах

Тваринні та рослинні жири являють собою ефіри гліцерину і вищих жирних кислот. При взаємодії з лугом вони обмиляються за реакцією



з утворенням колоїдного розчину натрієвих солей карбонових кислот (мила) і добре розчинного у воді гліцерину.

Мінеральні масла не розчиняються в лужних середовищах, тому для їх видалення з поверхні, що очищується, в розчині повинні бути емульгатори. Емульгатори знижують міжфазовий поверхневий натяг на межах розчин-жир і розчин-метал. Це призводить до розриву жирової плівки з утворенням окремих крапель масла та відриву їх від поверхні. Окрім того, емульгатори здатні надавати стійкість емульсіям. Накопичуючись на поверхні поділу двох рідких фаз (масла і водяного розчину), вони заважають зворотному злиттю масляних крапель, що виникають при утворенні емульсії. Найбільше ефективними емульгаторами є поверхнево-активні речовини (ПАР), розчинні в обох фазах емульсії або в одній з них. До них належить, наприклад, синтанол ДС-10, препарат ОС-20. Емульгатором є також силікат натрію (рідке скло). Він сприяє й очищенню металевої поверхні від дрібних механічних забруднень. Хімічне знежирення звичайно проводять при підвищених температурах (60–80 °С). Більш високій температурі відповідає більша швидкість очищення: при 80 °С швидкість очищення в 4 рази вища, ніж при 60 °С.

Розчини для хімічного знежирення можна поділити на 3 групи:

- сильнолужні (рН = 12...14) – для грубої обробки, очистки поверхні від товстих шарів жирових забруднень;
- середньолужні (рН = 10...12) – для знежирення деталей з чорних металів;
- слабколужні (рН = 8...10) – для знежирення кольорових і легких металів.

До складу розчинів, що використовують для знежирення (див. табл.3.3), крім лугу і емульгаторів, входять кальцинована сода і тринатрійфосфат.

Таблиця 3.3 – Склади розчинів хімічного знежирення

Компоненти розчинів	Номер розчину і концентрація компонентів, г/дм ³					
	1	2	3	4	5	6
Натр їдкий техн. марки ТР	5–15	20–40	8–12	–	–	–
Тринатрійфосфат	5–35	5–15	20–50	15–35	–	25–50
Сода кальцинована техн.	15–35	–	–	15–35	10–15	–
Синтанол ДС-10	3–5	–	–	3–5	1–3	–
Знежирювач ДВ-301	–	3–5	–	–	–	–
Силікат натрію розчинний	–	10–30	–	–	–	–

Рідке скло	–	–	25-30	–	–	–
Температура, °С	60–80	50–70	40–70	60–80	60–80	50–60
Час обробки, хв.	3–20	2–5	3–10	5–20	1–5	1–2

Ці солі піддаються гідролізу з утворенням гідроксильних іонів, компенсуючи витрату лугу при знежиренні. Роль цих солей ще більше зростає, якщо в складі розчину відсутній їдкий натр. Кальцинована сода (Na_2CO_3) забезпечує достатню для обмилення жирів лужність середовища. Тринатрійфосфат (Na_3PO_4) покращує мийну спроможність розчинів, пом'якшує воду за рахунок утворення важкорозчинних високодисперсних фосфатів кальцію і магнію. Фосфати виявляють також диспергуючу дію, тобто сприяють утриманню забруднень в розчині в дрібнодисперсній фазі. Це перешкоджає їх повторному осадженню на поверхні деталей. Замість ортофосфату натрію до складу розчинів можуть включатися складні фосфати – поліфосфати або пірофосфати, які виявляють більшу активність, ніж тринатрійфосфат, оскільки утворюють комплексні сполуки з іонами лужних та важких металів, що значно підвищує мийну здатність розчинів.

Розчин № 1 (див. табл.3.3) переважно використовують для знежирення виробів з чорних металів, що несуть на своїй поверхні забруднення пастами, мастилами, оліями та ін. При значних забрудненнях допускається в даному складі збільшувати кількість їдкого натру до 50 г/дм^3 , а тринатрійфосфату до 70 г/дм^3 . Синтанол ДС-10 можна замінити рідким склом або метасилікатом натрію в кількості $3\text{--}5 \text{ г/дм}^3$.

Розчин № 2 (див. табл.3.3) успішно знежирює сталеві деталі і на підвісках, і в барабанах. Знежирення алюмінію і його сплавів проводять у розчині № 3 (див. табл.3.3). У ньому рідке скло виконує не тільки функції емульгатора, а і гальмує корозійне руйнування алюмінію. При суміщенні операції знежирення і травлення алюмінію і його сплавів немає необхідності вводити в розчин рідке скло.

Розчин № 3 (див. табл.3.3) застосовують для цинкових сплавів.

Розчин № 4 (див. табл.3.3) переважно застосовують для знежирення кольорових металів і поверхні різноманітних покриттів. Винятком є полірований алюміній і його сплави. При незначних забрудненнях час обробки в цьому розчині може бути зменшено. Синтанол ДС-10 може бути замінений рідким склом або метасилікатом натрію в кількості $3\text{--}4 \text{ г/дм}^3$.

Розчин № 5 (див. табл.3.3) рекомендується лише в тому випадку, якщо на деталях є забруднення тільки мастильно-охолоджувальними рідинами.

Розчин № 6 (див. табл.3.3) застосовують для очищення від мастильно-охолоджувальних рідин деталей, виготовлених зі сплавів цинку ЦАМ 4-1, ЦАМ 9-1,5; ЦАМ 4. рН цього розчину становить від 9,5 до 11, і цей інтервал підтримується додаванням лугу.

У всіх наведених вище складах тринатрійфосфат може бути замінений еквівалентною кількістю пірофосфату натрію. В переважній більшості випадків для поліпшення якості очищення і прискорення процесу розчини перемішують стиснутим повітрям або надають руху підвіски з деталями для створення конвекційних потоків, що сприяють емульгуванню забруднень. Розчини знежирення використовують у миючих машинах. На рис.3.12 наведено схему очищення лужними водними розчинами в конвеєрній установці безперервної дії.

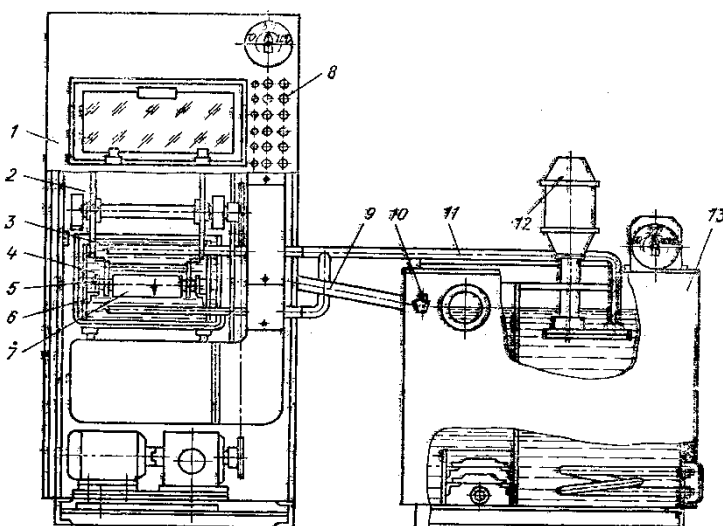


Рисунок 3.12 – Мийно-сушильний агрегат МСА-2:
1 – робоча камера; 2 – конвеєр; 3 – колектор; 4 – ванна
5 – колесо зубчате; 6 – зубчата рейка; 9 труба
зливна; 11 – труба нагнітаюча; 12 – насос; 13 – бак

Якщо емульгатори в результаті перемішування розчину дають значну кількість піни, то в розчин добавляють піногасники, наприклад емульсію КЕ-10-21, у кількості 0,1–0,2 г/дм³. Інтенсифікації процесу може бути досягнута при очищенні деталей в ультразвукових ваннах. У цьому випадку температура розчинів може бути знижена до 35 °С.

Температуру розчинів доводиться знижувати до 40 °С у тих випадках, коли окремі ділянки поверхні деталей ізольовані легкоплавкими парафіно-стеариновими сумішами або іншими жироподібними речовинами, а також при

обробці деталей у барабанах, виготовлених з поліетилену, оргскла і вініпласту, які розм'якшуються при підвищених температурах.

Бруд і жир, що накопичуються на поверхні розчину, слід регулярно видаляти, у протилежному випадку вони можуть захоплюватись поверхнею деталей при розвантаженні їх з ванни.

Якщо окремі деталі або вузли мають частини, виготовлені з гуми або пластмаси, їх не можна знежирити у гарячих лужних розчинах. У таких випадках для знежирення застосовують віденське вапно, що являє собою суміш оксидів кальцію і магнію. Порошок віденського вапна розводять до густини кашки. Знежирення виконують вручну розтиранням кашки по поверхні деталі волосяними щітками або тканинними тампонами. Так обробляють і окремі поверхні великих деталей, якщо їх неможливо помістити у ванну, і глибокі отвори, де накопичуються забруднення від попередніх механічних операцій.

Знежирені поверхні старанно промивають водою, щоб повністю видалити залишки вапна. При всіх способах ознакою якісного знежирення служить повне змочування поверхні деталі водою. При неякісному знежиренні вода на металевій поверхні збирається окремими краплями.

3.2.4. Хімічне знежирення в розчинах на основі миючих засобів

Останнім часом широке розповсюдження отримали розчини готових миючих препаратів, які мають високу миючу спроможність щодо різних забруднень і не спричиняють корозійної дії на метал, що обробляється. Одними з найбільш важливих компонентів синтетичних миючих засобів є органічні ПАР. При знежиренні застосовують аніонні і неіоногенні ПАР. Аніонні ПАР (алкилсульфати, алкилсульфонати, алкиларилсульфонати) при дисоціації утворюють негативно заряджений органічний іон. Неіоногенні ПАР (оксиетильовані алкилфеноли – препарати серії ОП, оксиетильовані вищі жирні спирти – ОС-20, синтанол ДС-10, синтанол ДТ-7) не дисоціюють у водних розчинах. Неіоногенні ПАР мають більшу емульгуювальну та мийну здатність, ніж аніонні, але вони належать до біологічно жорстких ПАР, в той час як аніонні ПАР – є біологічно м'якими, тобто їх легше видалити зі стічної води. Миючі препарати можна поділити на дві групи: лужні миючі склади і синтетичні миючі засоби. До складу препаратів першої групи входять лужні неорганічні солі, до яких додають органічні ПАР. Препарати другої групи повністю складаються з органічних водорозчинних продуктів. При виборі

готових миючих композицій треба враховувати природу жирових забруднень. У багатьох випадках можна відмовитися від органічних розчинників через їхню пожежонебезпечність або токсичність і проводити знежирення у водних розчинах поверхнево-активних речовин.

Склад № 1 (див. табл.3.4) застосовується для очищення різноманітних металів і покриттів від шліфувально-полірувальних паст і інших жирових забруднень. При значному забрудненні виробів тривалість очищення слід збільшувати.

Таблиця 3.4 – Склади розчинів знежирення на основі миючих композицій

Компоненти розчинів і режими роботи	Номер складу розчину і концентрація компонентів, г/дм ³				
	1	2	3	4	5
Миючі технічні засоби: Полінка, Вертолін-74, ТМС-31	60–80	–	–	–	–
Миючі засоби Лабомід, Деталін, Імпульс	–	20–30	–	–	–
Миючий технічний засіб ОСА-1	10–50	–	10–50	–	–
Препарати миючі синтетичні МЛ-51, МЛ-52	–	–	–	15–35	–
Синтанол ДС-10	–	–	–		275–300
Температура, °С	70–80	50–60	70–80	70–80	80–90
Час обробки, хв	5–10	3–10	7–10	1–5	1–2

Склад № 2 (див. табл.3.4) дозволяє очищати більшість металів, сплавів і покриттів від робочих і консервуючих масел, мастил та інших забруднень. У ряді випадків обробка в цьому складі дозволяє не проводити лужне хімічне знежирення.

Різнманітні жирові забруднення з поверхні алюмінію та його сплавів можна видаляти в розчині № 3 (див. табл.3.4).

Мастильно-охолоджувальні рідини, що залишаються на деталях після механічної обробки, видаляються з використанням складу № 4 (див. табл.3.4) практично для всіх металів. При підвищенні концентрації препаратів МЛ-51 і МЛ-52 до 30 – 50 г/дм³ розчин можна застосовувати замість операції лужного знежирення.

Розчин № 5 (див. табл.3.4) відрізняється високою поглинальною спроможністю стосовно масел, жирів і жирних кислот. При температурі 80 °С розчин об'ємом 1 дм³ здатен поглинати 150–200 см³ машинного масла або 200 г стеарину. Зниження температури розчину і зменшення в ньому концентрації

синтанолу істотно знижують його поглинальну спроможність. При охолодженні розчину, що використовували тривалий час, він застигає у вигляді в'язкої маси. Проте при повторному нагріванні до робочих температур він спроможний поглинати нові порції жирових забруднень. Тривала експлуатація – головна перевага розчину. Його застосування особливо виправдане для знежирення дрібних деталей з наступним промиванням у гарячій воді.

Перемішування розчину повітрям недоцільне через значне утворення піни.

Знежирення у водних розчинах деталей з полірованого алюмінію і його сплавів у багатьох випадках може призвести до потемніння поверхні або навіть до її підтравлювання. Це не відбувається при очищенні від залишків полірувальної пасти у розчині, що містить 75–100 г/дм³ триетаноламіну і 4–6 г/дм³ метасилікату натрію марки х.ч. Триетаноламін зі складовими полірувальної пасти, що випускається серійно (стеарином, синтетичними жирними кислотами, олеїною кислотою), утворює мила, які зменшують корозійну активність розчину стосовно алюмінію. Метасилікат натрію практично повністю виключає розвиток корозійного процесу, незважаючи на те, що рН розчину складає 10,2. Ступінь корозійного захисту цим інгібітором при його концентрації 4 г/дм³ складає 99,8 %.

Алюмінієві деталі не кородують у розчині і не тьмяніють навіть при витримуванні в ньому протягом двох діб. Швидкість очищення від жирових забруднень тим більша, чим вища температура. При 80 °С вона в 1,3–1,5 рази вища, ніж при 70 °С. Швидкість очищення полірованого алюмінію в 4,5 рази вища, ніж в інших водних розчинах. Розчин спроможний поглинати значні кількості складових полірувальних паст. Так, при концентрації триетаноламіну 100 г/дм³ розчин поглинає до 100 г/дм³ синтетичних жирних кислот фракції С₁₇–С₂₅. Тому термін служби розчину до його коригування достатньо тривалий. Триетаноламінове мило вищих жирних кислот, що утворюється при очищенні, виявляє властивості емульгатора і поступово розчин починає набувати високу піноутворювальну здатність. Тому для інтенсифікації очищення барботаж не використовують. Механічне перемішування розчину або рух деталей сприяє процесу очищення.

3.2.5. Знежирення з використанням ультразвуку

На промислових підприємствах широке застосування для інтенсифікації процесу знежирення і поліпшення якості очищення деталей знаходить ультразвук.

Очищення деталей в ультразвуковому полі має ряд переваг перед іншими способами знежирення – різко збільшується швидкість процесу, підвищується ступінь очистки поверхні від хімічних та механічних забруднень. Ультразвукова очистка дозволяє видалити забруднення до значення 10^{-9} г/см², в тому числі з важкодоступних ділянок поверхні, що особливо важливо для точного приладобудування, електронної техніки та ін. Застосування ультразвуку дає можливість скоротити обсяг ручної праці, автоматизувати і механізувати процес знежирення, зменшити витрати миючих речовин, використовувати негорючі або важкогорючі розчинники, збільшити продуктивність праці і підвищити загальну культуру виробництва.

Ультразвукове очищення – складний процес, який поєднує місцеву кавітацію з дією великих прискорень у рідині для очищення, що призводить до руйнування забруднень і сприяє емульгуванню жирових відкладень. Під впливом ультразвуку ударна хвиля кавітаційних пухирців сприяє швидкому очищенню забруднених деталей, поміщених у рідину. Крім того у рідині утворюється багато пухирців, не зв'язаних з кавітаційними явищами. Ці пухирці проникають у щілини та зазори між поверхнею деталі і забрудненнями. Під впливом ультразвуку пухирці інтенсивно коливаються, викликаючи руйнування верхнього шару забруднення. Проте пухирці виступають другорядним фактором, а першорядним – ультразвукова кавітація.

Кавітація – комплекс явищ, пов'язаних з виникненням, розвитком і захопуванням у рідині дрібних пухирців різного походження. Поширюючись, ультразвукові хвилі утворюють у рідині області підвищених і занижених тисків, що, у свою чергу, створює зони стисків і високих розріджень. Внаслідок зниження гідростатичного тиску в розрідженій зоні сили, які діють на молекули рідини, стають більшими за сили міжмолекулярних зв'язків. У результаті різкої зміни гідростатичної рівноваги рідина розривається, утворюючи дрібні пухирці пари і газів, що знаходяться в рідині в розчиненому стані. У наступний за розрідженням період у миючій рідині виникає високий тиск, і пухирці, що утворилися, захоплюються. Момент захопування супроводжується виникненням ударних хвиль з дуже великим локальним миттєвим тиском.

Кавітація в ультразвуковому полі залежить від багатьох факторів, у тому числі від в'язкості, густини, температури рідини та ін.

Ультразвуковий вплив на поверхню оброблюваних деталей залежить не тільки від кавітаційної дії пухирців, але й від вторинного ефекту – гідродинамічних потоків, які відривають і переводять у зважений стан частки забруднень.

Ефективність ультразвукової очистки визначається акустичною потужністю, частотою коливань, складом робочого розчину. Низькі частоти мають ряд переваг перед високими. Вони викликають сильну кавітацію при меншій інтенсивності ультразвуку, хвилі великої довжини сприяють більш глибокому поширенню коливань; деталі вібрують, що прискорює їх очищення. Для знежирення в органічних розчинниках із застосуванням ультразвуку можна використовувати акустичне поле низької частоти – 0,1 кГц. Високі частоти дають можливість фокусувати ультразвукову енергію, але для збудження кавітації повинні мати велику інтенсивність. При підвищенні частоти коливань інтенсивність очищення зменшується. При частоті 20–25 кГц високий тиск поширюється усього лише на 7–8 см від джерела випромінювання і в цій зоні процес відбувається найбільше ефективно. Для знежирення дрібних деталей з малими отворами використовують ультразвук з частотою коливань до 200 кГц, а іноді і більш. Крупні деталі знежирюють при частоті 20–25 кГц. Значною мірою продуктивність процесу ультразвукового очищення залежить від питомої акустичної потужності перетворювача. При низькій питомій акустичній потужності ефективність знежирення поверхні деталей дуже мала. Зі збільшенням потужності до $0,8 \cdot 10^4$ Вт/м², тобто з початком кавітації, швидкість очищення підвищується.

Подальше збільшення питомої потужності незначно змінює тривалість знежирення. Оптимальна питома потужність перетворювача знаходиться в межах від $1,5 \cdot 10^4$ Вт/м² до $2 \cdot 10^4$ Вт/м². Зі збільшенням потужності понад $5 \cdot 10^4$ Вт/м² необхідно додаткове охолодження перетворювача.

На рис.3.13 показана універсальна ультразвукова ванна для очищення деталей.

Знайшли застосування ультразвукові ванни з п'єзокерамічними перетворювачами на частоту 37 і 44 кГц УЗХ з об'ємом ванн від 0,5 до 25 дм³; на частоту 18 і 22 кГц з об'ємом ванни від 0,1 до 9,2 дм³; ультразвукові ванни з магнітострикційними перетворювачами з частотою 18 і 22 кГц з об'ємом ванн 10 – 1500 дм³. Причому ванни і генератор можуть складати єдину конструкцію, мати автоматичну стабілізацію амплітуди, автоматичну установку частоти.

Знежирення в хлорованих розчинниках рекомендується вести при акустичній потужності від $1,5 \cdot 10^4$ Вт/м² до $2 \cdot 10^4$ Вт/м², а у водяних розчинах від $2 \cdot 10^4$ Вт/м² до $3 \cdot 10^4$ Вт/м². Оптимальне значення потужності підбирають з урахуванням конструкції ванни, конфігурації і розміру оброблюваних деталей, частоти ультразвукових коливань.

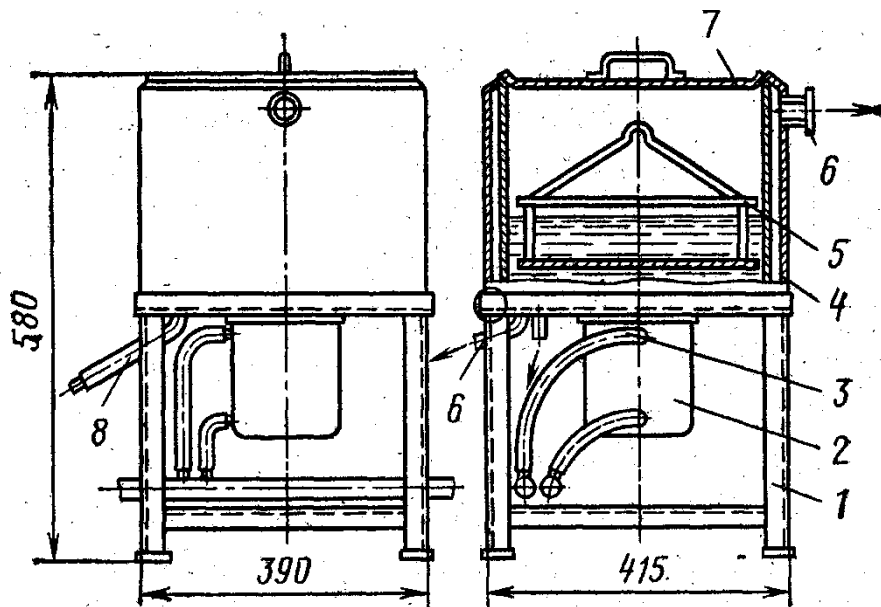


Рисунок 3.13 – Універсальна ультразвукова ванна: 1 – каркас; 2 – перетворювач; 3 – патрубок; 4 – корпус ванни; 5 – кошик; 6 – патрубок; 7 – кришка; 8 – патрубок

Знежирення й очищення деталей з неметалічних матеріалів в ультразвуковому полі, а також деталей особливо точних приладів, чутливих до мікроударних навантажень, допускається робити тільки після відпрацювання режимів високої якості очищення поверхні, що виключають можливість зміни фізико-механічних властивостей матеріалів, їх експлуатаційних характеристик.

Очищення в ультразвуковому полі допускається деталей, що мають лакофарбові покриття, а також виготовлених з легко деформовних матеріалів, здійснюють тільки після дослідження кавітаційної стійкості покриття та матеріалу деталей. Якість очищення поверхні деталей при застосуванні ультразвуку залежить від правильного вибору тривалості процесу. При малій тривалості знежирення має місце неповна очистка поверхні, а при надмірній – спостерігається корозія металу.

У виробничих умовах часто в ультразвуковому полі приходиться знежирити й очистити деталі, виготовлені з матеріалів з низькою корозійною стійкістю (наприклад, магнію і його сплавів, алюмінію і його сплавів).

Найкращі результати досягаються при розміщенні завантажувальних пристроїв від поверхні випромінювача на відстані 70–100 мм, а час очищення не повинний перевищувати 30–60 с. При очищенні деталей складної конфігурації найкращі результати досягаються при періодичній зміні їх положення. Якщо ж деталі мають глухі, глибокі отвори, необхідно використовувати ручні ультразвукові пристрої шляхом введення в отвір, що очищається, трубчастого хвилеводу.

На ведення процесу знежирення деталей із застосуванням ультразвуку впливає температура рідини. При температурі миючого розчину 60–85 °С швидкість очищення зростає. При температурі 80–85 °С зменшується поверхневий натяг рідини, що сприяє виникненню кавітації. Миючі розчини не рекомендується доводити до кипіння, тому що при цьому тиск пари у кавітаційних пухирцях підвищується, що приводить до зниження швидкості змикання пухирців, тобто зменшенню кількості імпульсів та сили гідравлічних ударів.

Для очищення деталей від масел, жирів і інших забруднень з використанням ультразвуку все більше застосування знаходять пожежобезпечні рідини – трихлоретилен і хладон-113, що представляє собою трихлортрифторетан. Використання зазначених розчинників найбільше економічно вигідно у виробничих установках безперервної дії, у яких передбачене одночасне проведення процесу знежирення і регенерації розчинника. Зазначені розчинники мають невисоку температуру кипіння 87,3 °С і 47,6 °С, відповідно і порівняно низьку теплоту паротворення. Практика їх застосування показала, що найвищий ступінь очистки деталей досягається при використанні хладона 113 і трихлоретилена при температурі розчинника 15–25 °С. Тривалість очищення до 15 хв.

Для очищення поверхні сталевих деталей рекомендується використовувати водні розчини, що наведені в табл.3.5.

Масильні охолоджуючі рідини з усіх металів і сплавів добре видаляються в водному миючому розчині, до складу якого входять, г/дм³: кальцинована сода Na₂CO₃ – 10–15, синтанол ДС-10 – 1–3.

При знежиренні в ультразвуковій ванні деталі розташовують таким чином, щоб всі ділянки поверхні були піддані дії ультразвукового поля. Перегородки в деталях екранують поверхню і впливають на поширення ультразвуку. Такі деталі потрібно періодично повертати.

Таблиця 3.5 – Водяні розчини для ультразвукової очистки сталевих деталей

№ розчину	Компоненти розчину	Концентрація, г/дм ³	№ розчину	Компоненти розчину	Концентрація, г/дм ³
1	Кальцинована сода Емульгатор Тринатрійфосфат	3–20 10–12 3–20	7	Кальцинована сода Їдкий натр Натрієве рідке скло Тринатрійфосфат Емульгатор	3–20 5–25 3–20 3–20 3–5
2	Натрієве рідке скло Їдкий натр	3–20 5–25	8	Тринатрійфосфат Емульгатор	30–40 7–10
3	Їдкий натр	20–50	9	Тринатрійфосфат Їдкий натр Кальцинована сода Емульгатор	30–40 5–10 15–30 3–5
4	Кальцинована сода Їдкий натр	15–28 20–50	10	Калієвий хромпik Їдкий натр	1,5–2,0 15–20
5	Тринатрійфосфат Кальцинована сода Натрієве рідке скло	5–10 12–28 18–30			
6	Тринатрійфосфат Натрієве рідке скло	5–10 15–36			

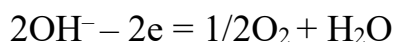
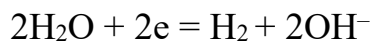
Примітка. Розчини № 3–8 застосовують для очистки сильно забруднених деталей.

Розчини № 9–10 застосовують для очистки с одночасним пасивуванням деталей

Дрібні деталі можна знежирити в скляному посуді, заповненому робочою рідиною і поміщеному в ультразвукове поле. Скло в порівнянні з пластмасою і металом має кращу проникність для ультразвуку. Деталі невеликих розмірів підвішують у ваннах у капронових чи металевих перфорованих кошиках.

3.2.6. Електрохімічне знежирення

Електрохімічне знежирення застосовують головним чином для видалення незначних жирових забруднень, які залишилися після інших видів знежирення. Електрохімічне знежирення здійснюється на катоді або на аноді. В обох випадках на поверхні виробів відбувається газовиділення – на катоді виділяється водень, а на аноді – кисень:



Механізм електрохімічного знежирення полягає в тому, що при катодній чи анодній поляризації потенціал електроду зміщується відповідно в електронегативний чи електропозитивний бік, що спричиняє зниження поверхневого натягу на межі фаз. Внаслідок цього жирова плівка руйнується і збирається у вигляді окремих крапель жиру, які легше видаляються з поверхні.

До того ж, водень і кисень, які утворюються при електролізі, висаджуються на масляних краплинах і сприяють їх відриву від поверхні металу. Водню за об'ємом утворюється в два рази більше, ніж кисню, і лужність в прикатодному шарі вище, тому швидкість і якість очистки при катодній обробці значно вища. Але водень, що утворюється при катодному знежиренні, в атомарному стані проникає в поверхневий шар металу і викликає водневу крихкість. Це особливо небезпечно для деталей, виготовлених з термооброблених сталей, для яких неприпустимі структурні зміни, тому для таких деталей рекомендується тільки анодне знежирення. В загальному випадку для суттєвого зниження наводнювання електрохімічне знежирення проводять комбінованим способом: спочатку на катоді (3–10 хв), а потім на аноді (1–5 хв). Деталі з кольорових металів знежирюють тільки на катоді, оскільки анодна обробка може призвести до розчинення або окисдування їхньої поверхні.

Швидкість знежирення в значній мірі визначається густиною струму. Чим більше жирових забруднень, тим більша густина струму. Підвищення температури також сприяє реакції омилення і емульгування, збільшує електропровідність розчину, що зменшує напругу на ванні.

Склад розчинів для електрохімічного знежирення (табл.3.6) приблизно такий самий, як і для хімічного знежирення, за винятком того, що органічні ПАР або не використовують зовсім, або їх концентрація значно нижча через утворення на поверхні ванни великої кількості піни і накопичення в ній вибухонебезпечної суміші газів – водню і кисню.

Склад № 1 (див. табл.3.6) застосовують для очистки деталей із сталі, ковару на підвісках, в барабанах і ковпаках. Цей розчин можна перемішувати стисненим повітрям.

Склад № 2 (див. табл.3.6) є найбільш універсальним і застосовують для всіх металів, сплавів і покриттів. До нього можна добавляти 5–10 г/дм³ їдкого натру і 3–5 г/дм³ рідкого скла. Деталі з мідних сплавів знежирюють тільки на катоді, деталі з цементованими поверхнями, пружини – тільки на аноді.

Склад № 3 (див.табл.3.6) застосовують для цинкових сплавів. При анодній обробці можливе їх розчинення, тому знежирення здійснюють тільки на катоді. У барабанах, виготовлених з поліетилену, оргскла і вініпласту, температуру знижують до 40 °С, визначаючи дослідним шляхом необхідний час обробки конкретних виробів.

Таблиця 3.6 – Склади розчинів для електрохімічного знежирення

Компоненти розчинів і режим процесу	Номер розчину і концентрація, г/дм ³		
	1	2	3
Натр їдкий технічний марки ТР	20–40	-	8–12
Тринатрійфосфат	5–15	20–40	4–6
Сода кальцинована технічна	–	20–40	8–12
Силікат натрію розчинний	10–30	–	25–40
Знежирювач ДВ-301	1,4–1,9	–	–
Засіб миючий сульфанол НП-3	–	–	0,1–0,3
Температура, °С	50–70	30–80	60–70
Густина струму, А/дм ²	2–8	2–10	1–2
Час обробки на катоді, хв.	0,5–5,0	0,5–10	0,5
Час обробки на аноді, хв.	0,5–3	1–5	–

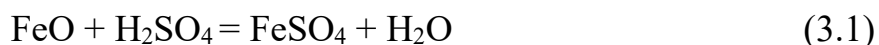
Як допоміжні електроди (анооди при катодному чи катода при анодному знежиренні) використовують сталеві нікельовані або просто сталеві пластини. Таким чином електрохімічне знежирення є значно ефективнішим видом знежирення у порівнянні з хімічним, але слід пам'ятати, що цей вид знежирення пов'язаний з витратами електричної енергії, а також те, що його не рекомендують для деталей складної конфігурації через погану розсіювальну здатність.

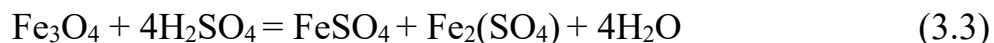
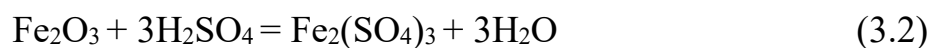
3.3. Хімічне і електрохімічне травлення

3.3.1. Травлення чорних металів

Видалення з деталей значного прошарку окалини, продуктів корозії, сульфідних чи оксидних плівок, що утворюються внаслідок взаємодії з навколишнім середовищем і міцно зчеплені з металом, здійснюється хімічним шляхом – обробкою поверхні виробів у розчинах кислот. Під час травлення хімічний зв'язок цих сполук з основним металом порушується, і вони видаляються з його поверхні.

Поверхня чорних металів звичайно вкрита шаром окалини та іржі. До складу окалини входять такі оксиди: FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄; до складу іржі – FeO, Fe₂O₃. Причому шар оксидів неоднаковий як за товщиною, так і за складом: зовнішня частина містить вищі оксиди, а на межі з металом знаходяться нижчі оксиди – FeO. Травлення чорних металів проводять у розчинах сульфатної та хлоридної кислот або їх сумішей. При травленні перебігають такі реакції:

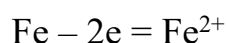




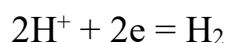
Аналогічні реакції мають місце при травленні в розчинах хлоридної кислоти, але механізм травлення в цих кислотах неоднаковий. В сульфатній кислоті головним чином перебігають реакції 3.1 і 3.4, видалення ж оксидів Fe_2O_3 і Fe_3O_4 в значній мірі відбувається завдяки порушенню з'єднання з металом внаслідок підтравлення та розпушення воднем, який відриває їх від металевої поверхні. В хлоридній кислоті на відміну від сульфатної переважно розчиняються оксиди, а чистий метал не розчиняється. Водень, що виділяється при травленні, частково дифундує в метал, що призводить до погіршення його механічних властивостей. З цієї точки зору більш небезпечним є травлення в сульфатній кислоті. При однакових концентраціях і температурах швидкість травлення в хлоридній кислоті вища, ніж в сульфатній, але при підвищенні температури швидкість травлення в сульфатній кислоті різко зростає (в 10–15 разів), тоді як на травлення в хлоридній кислоті температура такого суттєвого впливу не має. До того ж розчини хлоридної кислоти не рекомендують підігрівати вище 40°C через летючість хлориду водню.

Сульфатна кислота дешевша хлоридної, простіше вирішуються питання її транспортування.

З метою запобігання наводнювання, перетравлювання деталей, а також для зниження втрат металу і витрат кислоти до травильних розчинів додають інгібітори травлення, що захищають метал від корозій і від водневої крихкості. На оксидах і травильному шламі інгібітори не адсорбуються. Дія інгібіторів полягає в гальмуванні обох або однієї з супротивних реакцій анодного розчинення заліза



чи катодного виділення водню



Якщо втрати металів при травленні досягають 3–4 %, то при введенні в розчини інгібіторів вони зменшуються до 1–1,5 % (табл.3.7).

Таблиця 3.7 – Склади травильних розчинів для вуглецевих, мало- та середньолегованих сталей і чавунів

Компоненти розчину і режим роботи	Номер складу розчину і концентрація компонентів, г/дм ³						
	1	2	3	4	5	6	7
Кислота сульфатна техн.	150–250	–	–	–	100–200	15–20	–
Кислота хлоридна синтетична техн.	–	120–200	150–350	200–220	–	35–40	–
Інгібітор БА-6	–	40–50	–	–	–	–	–
Інгібітор КИ-1	3–5	–	–	5–7	8–10	–	–
Синтанол ДС або миючий засіб сульфанол НП-3	3–5	–	–	–	–	–	–
Уротропін технічний	–	–	40–50	–	–	–	–
Калію йодид	–	–	–	–	0,8–1,0	–	–
Кислота ортофосфорна термічна	–	–	–	–	–	–	120–160
Температура, °С	40– 80	18–25	15–45	15–30	60–80	60–70	60–70

Склад № 1 (див. табл.3.7), що містить ПАР, одночасно з травленням поверхні знежирює її. При зниженні температури до цехової, знежирювальні властивості розчину істотно зменшуються. Домішки ПАР емульгують жирові забруднення, що знаходяться на поверхні металу, а бульбашки водню, який утворюється при травленні, прискорюють процес відриву жирової плівки з поверхні металу.

Для поліпшення знежирювальних властивостей розчину на деяких підприємствах вміст синтанолу ДС-10 в ньому збільшують до 7–8 г/дм³, а при його відсутності додають 5–10 г/дм³ препарату ОС-20.

Одночасне знежирення і травлення найбільш ефективно при обробці струминним методом; при обробці на підвісках методом занурення розчин треба перемішувати стиснутим повітрям. Піноутворення зменшують, додаючи в розчин 0,1–0,15 г/дм³ кремнійорганічної домішки ПМС-200А або 4–25 г/дм³ уайт-спіриту.

Склад № 2 (див.табл.3.7) застосують для деталей з цементованими поверхнями і деталей типу пружин. У ньому можна травити також ковар. Час витримки деталей у цьому розчині може досягати 60 хв.

Склад № 3 (див.табл.3.7) придатний для безшламового травлення з меншим насиченням воднем поверхні металу. Зі збільшенням тривалості експлуатації розчину в ньому накопичуються йони заліза і знижується вміст хлоридної кислоти. Тому поступово якість поверхні, що обробляється, може

погіршитися. Ванна підлягає заміні після обробки 2500–3000 м² поверхні в 1 м³ розчину. При обробці половини зазначеної кількості оброблюваної поверхні можливе коригування розчину концентрованою хлоридною кислотою.

У складах № 3 і № 4 (див.табл.3.7) можна травити й ковар. У складі № 5 травлять сталеві деталі з допусками розмірів по 5, 6, 7 квалітетам і деталі, що мають ділянки поверхні з окалиною і без неї. Травлення деталей у складах № 1 і № 5 відбувається достатньо швидко доки в них не накопичиться сульфат заліза в кількості 80–120 г/дм³. Якщо така кількість сульфату заліза досягнута, то розчин коригують або замінюють.

Склад № 6 (див.табл.3.7) – електроліт для анодного травлення термооброблених сталей. Він працює при анодній густині струму 7–10 А/дм². Як катоди використовують графіт. Чавунне литво може бути ефективно оброблене в розчині № 7. Тривалість операції травлення в наведених розчинах залежить від характеру і товщини прошарку оксидів, іржі, сольових забруднень поверхні.

В розчинах № 1, 5, 6 (див.табл.3.7) можна застосовувати інгібітор корозії ЧМ; у розчинах № 2, 3, 4 – ПБ-5, И-1-А, И-1-3, КПН, ПКУ. Введення в травильні розчини алкілсульфатів у кількості 0,5 г/дм³ дозволяє створити на поверхні розчину прошарок піни, яка знижує витрати розчину і покращує умови роботи на травильних ваннах. Ступінь захисту сталей від корозії цим інгібітором досягає 70 %.

На травленій поверхні чорних металів після їх обробки утворюється шлам. Чим більше вуглецю в металі, тим більше шламу утвориться при травленні. Шлам, що утворюється на маловуглецевій сталі, в основному містить у своєму складі оксид Fe₃O₄. Нерозчинний у сульфатній кислоті, цей оксид розчиняється в хлоридній. Тому розчини для безшламового травлення вуглецевої сталі містять поряд із сульфатною хлоридну кислоту або її солі.

Шлам, що утворюється на сталі з великим вмістом вуглецю, має в своєму складі високодисперсне залізо і цементит Fe₃C, не розчинний ані в сульфатній, ані в хлоридній кислотах. Шлам може бути видалений крацюванням поверхні або анодною обробкою в розчині, що містить від 50 до 100 г/дм³ їдкою натру при температурі 50–80 °С і густині струму 5–10 А/дм² протягом 1–3 хв.

Для хімічного видалення шламу використовують розчин, який містить 70–80 г/дм³ азотної і 80–100 г/дм³ сульфатної кислоти. Поверхня чорних металів після травлення стає шорсткою і набуває характерного сірого кольору. Після

промивання вона особливо сприйнятлива до атмосферної корозії, тому деталі обробляють протягом 0,5–1,0 хв у розчині кальцинованої соди 25–100 г/дм³. При цьому відбувається нейтралізація залишків кислоти на металі. При необхідності тимчасової пасивації деталей нейтралізовану поверхню виробів промивають водою й обробляють у розчині, що містить 50–150 г/дм³ нітриту натрію протягом 2 хв, після чого сушать стислим повітрям. Можлива заміна нітриту натрію моноетаноламіном.

Наведені у табл.3.8 розчини призначені для видалення окалини з поверхні корозійностійких сталей. Тривалість травлення залежить від товщини прошарку окалини, її хімічного складу і щільності.

У розчинах № 1, 2, 3, 4 обробляють сталі марок 12X18H9T, 12X21H5T, 08X17H5M3 і інші хромово-нікелеві і хромово-нікелево-молібденові сталі. У розчинах № 1 і № 4 допускається заміна фторидної кислоти на еквівалентну кількість її солі (гідрофториду амонію або калію). Тривалість травлення в розчинах № 1, 3, 4 може досягати 1 год. У розчині № 2, що містить підвищену концентрацію азотної кислоти, максимальний час зняття окалини складає 20 хв.

Таблиця 3.8 – Склади травильних розчинів для корозійностійких сталей

Компоненти розчину і режим роботи	Номер складу розчину і концентрація компонентів, г/дм ³					
	1	2	3	4	5	6
Кислота фтористоводнева технічна	15 – 50	15 – 25	–	15 – 50	–	–
Кислота азотна технічна	15 – 50	350– 400	220–240	70 –200	–	70 – 90
Натрій фтористий технічний	–	–	20 –25	–	–	–
Натрій хлористий технічний очищений	–	–	20 – 25	–	–	–
Кислота сульфатна технічна	–	–	–	80 – 110	–	350–400
Кислота хлоридна синтетична технічна	–	–	–	–	90 – 100	70 – 90
Температура, °С	15 – 30	15 – 30	15 – 30	15 – 30	40 – 45	40 – 45

Розчин № 4 рекомендують для термооброблених і зварних термооброблених деталей складної конфігурації. Розчини № 5 і № 6 призначені для травлення хромистих сталей 20X13, 40X13 та ін. Деталі спочатку обробляють у розчині № 5 протягом 10–15 хв, а потім без промивання переносять у розчин № 6, де їх витримують 1–2 хв.

В результаті травлення корозійностійких сталей на їх поверхні утворюється шлам, видалення якого здійснюють при кімнатній температурі в розчині, що містить: азотної кислоти 350–400 г/дм³, фторидної кислоти 4–5 г/дм³. Час обробки 1–20 хв.

3.3.2. Травлення міді та її сплавів

Травленні міді і її сплавів ведуть в дві стадії: спочатку видаляють оксиди Cu₂O і CuO в розчинах сульфатної або хлоридної кислот, а потім для отримання світлої напівблискучої поверхні деталі оброблюють в розчинах, що містять окиснювачі: нітрати або хромати. При травленні міді в азотній кислоті виділяється не водень, а газоподібні оксиди азоту NO і NO₂. Склади розчинів для травлення міді і її сплавів наведені в табл.3.9.

Таблиця 3.9 – Склади травильних розчинів для міді та її сплавів

Компоненти розчину	Номер складу розчину і концентрація компонентів, г/дм ³				
	1	2	3	4	5
Кислота хлоридна синтетична технічна	300 – 450	1–5	–	–	-
Кислота сульфатна технічна	–	750–850	900–920	200–220	-
Кислота азотна технічна	–	50–70	440–450	–	280–290
Натрій хлористий технічний очищений	–	–	5–10	–	–
Амоній азотнокислий або натрій азотнокислий	–	–	–	260–290	–
Кислота ортофосфорна термічна	–	–	–	–	935–950
Кислота укусна синтетична і регенована, сорт 1	–	–	–	–	250–260
Тіосечовина	–	–	–	–	0,2–0,3

Склад № 1 (табл.3.9) призначений для зняття продуктів корозії, що виникають з часом на поверхні міді або при її термічній обробці. Травлення закінчують після повного видалення корозійних продуктів, тому тривалість обробки може бути різноманітною. У розчині № 2 травлять пружини, тонкостінні і різьбові деталі протягом 5–10 с. Травлена поверхня має матовий вигляд. Розчини № 3, 4, 5 застосовують для одержання блискучої поверхні міді. У розчині № 3 можна замість хлориду натрію застосовувати еквівалентну кількість хлоридної кислоти. У ньому рекомендується обробляти деталі двічі з проміжним промиванням.

У розчинах № 3 і № 4 максимальний час витримки деталей 10 с, у розчині № 5 – 0,5–1,5 хв. Тому останній розчин зручний для його використання в автоматичних лініях і застосується для обробки деталей з точними розмірами. В усіх розчинах травлення проводять при цехових температурах. При приготуванні розчинів № 3 і № 4 вони розігріваються. Обробку в них деталей слід робити лише при охолодженні розчину до цехової температури, тому що травлення латуні при підвищених температурах призводить до того, що мідь переважно розчиняється більше ніж цинк, вироби перетравлюються і блискуча поверхня латуні не утворюється. Підвищення вмісту азотної кислоти в розчинах № 3 і № 5, NH_4NO_3 або NaNO_3 у розчині № 4 вище оптимальної концентрації призводить до різкого збільшення швидкості розчинення міді, але не впливає на швидкість розчинення цинку.

Підвищення вмісту хлориду натрію в розчині № 3 (вище 20 г/дм^3) значно збільшує швидкість розчинення цинку при деякому уповільненні швидкості розчинення міді. Після обробки виробів у складах № 3, 4, 5 їх промивають у декількох ваннах холодної промивки і занурюють у ванни покриття. Якщо вироби не покривають, то слідом за холодною їх промивають гарячою водою і висушують. В неагресивній атмосфері блискуча поверхня тривалий час залишається незмінною.

Якщо необхідно пасивувати травлену поверхню міді, застосовують розчин, що містить натрій або калій двохромовокислий – $90\text{--}130 \text{ г/дм}^3$, сульфатну кислоту – $15\text{--}25 \text{ г/дм}^3$. При температурі $15\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$ час пасивування – $0,25\text{--}1,5$ хв. Дрібні деталі пасивують на автоматичних лініях в оберտальних установках у розчині, що містить $2\text{--}6 \text{ г/дм}^3$ полівінілового спирту і $70\text{--}75 \text{ г/дм}^3$ солі Ліконда 25. Значення рН розчину – $0,5\text{--}1,2$. При цеховій температурі деталі обробляють $0,75\text{--}1,5$ хв. Цей розчин застосовують і для пасивування латунних деталей.

3.3.3 Травлення алюмінію і його сплавів

Травлення алюмінію і його сплавів застосовують у технологічних схемах осадження на нього металевих або формування анодно-оксидних покриттів. Травлять алюміній і для зменшення товщини і маси деталей складної форми, для зміни розмірів і конфігурації деталей. Травлення може бути загальним або місцевим. В останньому випадку ділянки металу, що не підлягають травленню, ізолюють спеціальними лакофарбовими покриттями, трафаретами з матеріалів, що не руйнуються в травильних середовищах

(наприклад, з гуми, полімерних плівок і т.д.), а також металевими електролітичними покриттями. При загальному травленні можна зменшувати розміри виробів рівномірно по всій поверхні, знімати метал виступами або на конус шляхом поступового підйому деталей з ванни.

Алюміній, його оксид і гідроксид мають амфотерні властивості, тому для травлення алюмінію застосовують не тільки кислоти, а й лужні розчини, причому останні застосовують значно частіше (табл.3.10).

Таблиця 3.10 – Склади травильних розчинів для алюмінію і його сплавів

Компоненти розчину і режим роботи	Номер складу розчину і концентрація компонентів, г/дм ³				
	1	2	3	4	5
Натрій їдкий технічний марки ТР	50–150	125–150	–	–	–
Натрій хлористий	–	25–35	–	–	–
Кислота фтористоводнева технічна	–	–	80–140	–	–
Кислота азотна технічна	–	–	450–580	–	–
Кислота ортофосфорна	–	–	–	80–100	–
Калій і натрій кремнефтористий	–	–	–	4–6	–
Кислота хлоридна синтетична технічна	–	–	–	–	10–20
Температура, °С	45–80	50–60	15–30	15–30	13–18
Час травлення, хв	до 1,5	0,5–1,0	до 3,0	до 10	2–60

Розчин № 1 рекомендується для травлення алюмінію, його деформованих і ливарних сплавів. Розчин № 2 – для матування деталей з алюмінію марок АД1, АМц, АМг2, 1915. Операція травлення в розчині № 2 проводиться перед анодним окисненням і ематалюванням деталей. Хлорид натрію в цьому розчині сприяє одержанню більш гладкої поверхні. В цих двох складах для зменшення виносу розчину воднем, що виділяється, можна добавляти приблизно 0,5 г/дм³ сульфанола. Для травлення деталей з точними розмірами рекомендується в обидва розчини вводити до 10 г/дм³ агар-агару.

При температурах 40–45 °С тривалість травлення повинна бути більшою, ніж при 80 °С, але максимальний час травлення не повинен перевищувати 5 хв. Час обробки ливарних сплавів трохи вищий, ніж деформованих.

У процесі травлення утворюються алюмінат натрію і виділяється водень. Інтенсивне його виділення свідчить про швидке розчинення алюмінію і може служити сигналом для розвантаження виробів. Реакція розчинення алюмінію є екзотермічною, тому при надмірно високій щільності завантаження можливий перегрів розчину.

При накопиченні в лужному розчині 80–90 г/дм³ іонів алюмінію швидкість травлення різко зменшується і розчини заміняють. Після травлення на поверхні деталей залишається темний наліт із нерозчинних у лугу складових алюмінієвого сплаву (міді, марганцю, заліза тощо). Видалення цього нальоту (освітлення поверхні) проводять в розчині з концентрацією азотної кислоти 300–400 г/дм³. При більш низькій концентрації кислоти можливо розтравлювання алюмінію. Тривалість операції – 1–10 хв. Для освітлення сплавів з кремнієм використовують розчин, що містить азотної кислоти 450–650 г/дм³, фторидної кислоти – 80–120 г/дм³. Час освітлення – 0,2–1,0 хв.

Розчини № 3, 4, 5 містять кислоти. Розчин № 3 застосовують для обробки висококремнистих сплавів. По закінченні травлення в цьому розчині зняття шламу з деталей не проводять через його відсутність. У розчині № 4 травлять зварні деталі з негерметизованим швом. У розчині № 5 здійснюють травлення змінним струмом (номінальна напруга джерела струму 36 В). При цьому відбувається матування алюмінію марок АД1, АД, АДО, АДОО.

3.3.4. Активація

Активацію застосовують для деталей, очищених від значної кількості продуктів корозії (окаліни, іржі й інших забруднень). При цьому видаляються найтонкіші, не видимі оком плівки оксидів або солей, що утворюються на деталях під час їхнього знежирення, промивання і транспортування з ванни у ванну. Верхній прошарок металу під час активації легко протравлюється з виявленням його кристалічної структури, що сприяє більш тривкому зчепленню покриття з основою. Після активації деталі промивають холодною проточною водою. Промивання повинно бути короткочасним, щоб виключити утворення оксидних плівок на металі. Потім виконується операція осадження покриття. У табл.3.11 наведені склади розчинів для активації. Всі вони експлуатуються при температурі 15–30 °С, лише в розчині № 9 інтервал робочих температур знаходиться в межах від 20 до 60 °С.

Таблиця 3.11 – Склади розчинів активації металів

Компоненти розчину і режим роботи	Номер складу розчину і концентрація компонентів, г/дм ³								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Кислота хлоридна синтетична технічна	50–100	–	25–50	50–100	–	–	–	–	100–150

Кислота сульфатна технічна	–	50–100	25–50	–	30–80	5–15	–	5–30	–
Уротропін технічний	–	–	–	40–50	–	–	–	–	–
Калію ціанід технічний	–	–	–	–	–	–	30–50	–	–
Нікелю хлорид 6- водний	–	–	–	–	–	–	–	–	100–200
Амонію фторид	–	–	–	–	–	–	–	–	20–40
Тривалість, с	15–45	15–60	5–10	15–60	10–15	3–5	5–15	0,5–3,0	До бурхливого виділення водню

Розчини № 1, 2, 3 (див. табл.3.11) застосовують для активації вуглецевих, низьколегованих, корозійностійких сталей, чавунів, ковару, міді і її сплавів і полірованих мідних покриттів. Для міді і її сплавів допускається збільшення часу активації.

Розчини № 1 і № 2 придатні для активації нікелю і нікелевих покриттів. Якщо на нікелеві покриття осаджують паладій, родій, срібло або золото, то в розчині № 1 слід збільшити вміст хлоридної кислоти до 300–350 г/дм³. Час активації в цьому випадку 30–60 с. При необхідності активації сталей з вмістом кремнію більше 2 % до розчину № 1 додають до 100 г/дм³ фторидної кислоти.

У розчині № 2 активують протягом 30–60 с срібло і срібні покриття перед осадженням на них паладію, родію або золота. Розчин № 4 застосовують для обробки цементованих і ресорно-пружинних сталей. Розчин придатний для використання через 24 год після введення в нього уротропіну.

Цинкові сплави активують у розчині № 6. Цинкові і кадмієві покриття після операції зневоднення деталей активують у слабкокислому розчині № 6, щоб при наступному хроматуванні могла утворитися рівномірна пасивна плівка.

При осадженні благородних металів на мідь та її сплави або на відповідні покриття з ціанідних електролітів активацію поверхні здійснюють у розчині № 7. Якщо на ці ж метали треба осаджувати мідні або нікелеві покриття з кислих електролітів, то активацію основи проводять у розчині № 8.

Розчин № 9 використовують для активації титану перед осадженням на нього нікелевих покриттів хімічним або електрохімічним способом. Перед активацією титан знежирюють і травлять у 40 % сульфатній кислоті при

температурі 80 °С протягом 30 хв, у 35 % хлоридній кислоті при температурі 50 °С впродовж 20 хв.

Крім хімічної, в технологічному процесі гальванопокриття застосовують і електрохімічну активацію. Перед осадженням гальванічних покриттів на хромонікелеві сталі рекомендується катодна активація протягом 1–2 хв у розчині, що містить 160–200 г/дм³ хлоридної кислоти при катодній густині току 1–2 А/дм². При цьому відбувається відновлення пасивної оксидної плівки на сталевій поверхні, за рахунок чого досягається необхідна адгезія покриття з основою. Перед хромуванням деталі анодно активують при температурі 50–60 °С в розчині хромового ангідриду того ж вмісту, що й у ванні хромування, або безпосередньо в самій ванні хромування. Сталеві деталі активують при анодній густині струму 35–40 А/дм² протягом 30–90 с, а чавунні – при 20–25 А/дм² протягом 20–30 с. Для деяких марок чавунів тривалість анодної активації не повинна перевищувати 10 с.

Контрольні запитання до розділу 3

- 1) З якою метою здійснюється механічна підготовка поверхні виробів перед нанесенням на них гальванічних покриттів?
- 2) Чим відрізняється механічне шліфування від механічного полірування?
- 3) З якою метою поверхня металів піддається галтуванню? В чому перевага такого виду обробки перед механічним шліфуванням та поліруванням?
- 4) З якою метою поверхня металів піддається крацюванню?
- 5) З якою метою поверхня металів піддається струминній абразивній обробці?
- 6) З якою метою здійснюється знежирення металів перед нанесенням на них гальванічних покриттів?
- 7) Які сфери застосування, переваги, недоліки і обмеження мають процеси знежирення органічними розчинниками?
- 8) Яким чином відбувається хімічне знежирення в лужних розчинах? Яку роль відіграють основні компоненти цих розчинів?
- 9) Чим відрізняється хімічне знежирення в розчинах на основі миючих засобів від хімічного знежирення в лужних розчинах?

10) Завдяки чому електрохімічне знежирення забезпечує краще видалення забруднень, ніж хімічне?

11) В яких випадках електрохімічне знежирення може бути неефективним?

12) Для яких металів або виробів не рекомендовано використання анодного електрохімічного знежирення, а для яких катодного?

13) З якою метою здійснюється операція хімічного травлення?

14) У розчинах яких сполук зазвичай здійснюється хімічне травлення чорних металів (вуглецевої сталі)?

15) Чим відрізняється механізм травлення сталі в сульфатній і в хлоридній кислоті?

16) З якою метою до розчинів травлення додають інгібітори корозії?

17) У розчинах яких сполук зазвичай здійснюється хімічне травлення корозійностійких сталей?

18) Які особливості має процес травлення міді?

19) Які особливості має процес травлення алюмінієвих сплавів?

20) З якою метою здійснюється операція хімічної активації?

4. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ І ХІМІЧНІ ПОКРИТТЯ МЕТАЛАМИ

4.1 Електролітичне цинкування

4.1.1 Область застосування

Цинк – метал світлосірого кольору з блакитним відтінком, має середню твердість, яка значною мірою залежить від способу його одержання. Температура плавлення цинку 419,5 °С, тому нарівні з електролітичним застосовується гарячий спосіб нанесення цинкових покриттів. У хімічних сполуках цинк має ступінь окиснення +2, виявляє амфотерний характер, легко реагує з кислотами і лугами.

Електролітичне цинкування є найбільш поширеним процесом в гальваностегії. Цинкові покриття застосовують головним чином для захисту чорних металів від корозії. Це пов'язано з тим, що стандартний потенціал цинку $E_0 = -0,76$ В значно електровід'ємніший, ніж стандартний потенціал заліза ($E_0 = -0,44$ В). Завдяки цьому цинкові покриття, нанесені на залізо або чавун, є анодними відносно основи й забезпечують її електрохімічний захист. Під дією корозійного середовища насамперед відбувається розчинення цинку. Анодний характер цинкового покриття зумовлює захист основного металу від корозії навіть при малих товщинах шару цинку і наявності в покритті пор, подряпин, тріщин та ін. Анодний характер захисної дії цинкового покриття зберігається до температури 70 °С. На повітрі цинк тьмяніє, вкривається білявим нальотом гідроксидів та карбонатів, який не тільки не знижує захисні властивості покриття, а навпаки – запобігає його подальшому руйнуванню. Найменша швидкість корозії цинку спостерігається в інтервалі рН = 7...12,5. Присутність в атмосфері сполук сірки (SO_2 , H_2S) прискорює корозію цинку.

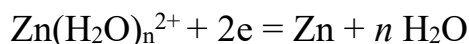
Значною мірою хімічна стійкість цинкових покриттів знижується в присутності органічних продуктів – хлорованих вуглеводнів, оліфи, синтетичної смоли. Особливо швидко цинк кородує, якщо в повітрі чи воді знаходяться іони Cl^- , тому для умов морського клімату цинкові покриття не рекомендують.

Залежно від того, в якому стані цинк знаходиться в розчині, електроліти цинкування поділяють на прості (або кислі) та комплексні. В кислих електролітах цинк знаходиться у вигляді простих гідратованих іонів. Серед кислих електролітів практичне значення мають сульфатні, хлоридні та борфторидні. Назва електроліту збігається з назвою основного компонента – солі цинку. В комплексних електролітах цинк зв'язаний в комплексні катіони

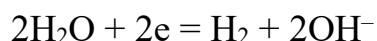
або аніони. Найбільш важливими серед комплексних електролітів є ціанідні, лужні (цинкатні), аміакатні та пірофосфатні розчини.

4.1.2. Кислі електроліти цинкування

Основною катодною реакцією в кислих електролітах цинкування є розряд простих гідратованих іонів цинку



Паралельно з основною реакцією перебігає побічна реакція – виділення водню



Незважаючи на досить електронегативний потенціал цинку, катодний вихід за струмом у кислих електролітах високий і досягає значень 95–98 %. Це пояснюється значною перенапругою виділення водню на цинку.

За величиною перенапруги, з якою цинк виділяється з простих гідратованих іонів, цинк належить до другої групи. Перенапруга виділення металів другої групи не перевищує 150–200 мВ, тому цинкові осади з кислих електролітів мають крупнокристалічну структуру, для поліпшення якої до складу кислих електролітів обов'язково додають поверхнево-активні речовини (ПАР). У деяких випадках ПАР також дещо покращують рівномірність покриття по товщині, але як правило кислі електроліти мають низьку розсіювальну здатність і тому не використовуються для цинкування деталей складної конфігурації.

Для кислих електролітів цинкування суттєве значення має величина водневого показника, який повинен знаходитися в межах від 3,5 до 5,5. При $\text{pH} > 5,5$ якість покриття погіршується внаслідок утворення в прикатодній зоні гідроксидів цинку та включення їх до катодного осаду. При $\text{pH} < 3,5$ знижується катодний вихід за струмом, тобто зростає доля водню, що виділяється паралельно з цинком. Це зумовлює збільшення поруватості покриття, призводить до наводнювання основного металу. Анодний вихід за струмом навпаки – зростає й перевищує 100 % внаслідок хімічного розчинення цинкових анодів при низьких значеннях pH . Для забезпечення кислотності електролітів в указаному інтервалі до складу електроліту входять буферні речовини такі, як сульфат алюмінію, борна кислота, оцтовокислий натрій та ін.

Кислі електроліти цинкування відрізняються високими робочими густинами струму, які можна ще більше підвищити за допомогою

перемішування. Підігрів для цих електролітів не рекомендується, тому що він призводить до зниження перенапруги виділення цинку й погіршення структури покриття.

Анодний процес полягає в розчиненні цинкових анодів і проходить без ускладнень. Склади найбільш поширених кислих електролітів цинкування наведені в табл.4.1.

Таблиця 4.1 – Кислі електроліти цинкування і режими осадження покриття

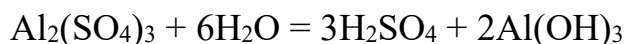
Компоненти розчинів і режим електролізу	Номер електроліту і концентрація компонентів, г/дм ³			
	1	2	3	4
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	200–250	250–400	–	–
ZnCl ₂	–	–	60–120	–
Zn(BF ₄) ₂	–	–	–	250–300
Na ₂ SO ₄	50–100	–	–	–
Al ₂ (SO ₄) ₃	20–30	–	–	–
H ₂ SO ₄	–	80–100	–	–
H ₃ BO ₃	–	–	15–30	15–30
KCl	–	–	180–230	–
NH ₄ BF ₄	–	–	–	25–30
Декстрин	8–10	–	–	–
Лимеда НЦ-10	–	–	30–70	–
Лимеда НЦ-20	–	–	2,5–5	–
Тіосечовина	–	–	–	4–5
Препарат ОС-20	–	–	–	1,5–2
pH	3,6–4,4	–	4,5–6	3–4,5
Температура, °C	15–30	15–30	15–40	15–30
Густина струму, А/дм ²	1–4	15–40	0,5–5,0	2–5
Вихід за струмом, %	96–98	92–95	96–98	96–98

При експлуатації всіх кислих електролітів цинкування треба слідкувати за тим, щоб до них не потрапляли іони металів, які мають більш позитивний потенціал, ніж цинк, наприклад міді, заліза, олова, свинцю, сурми (шкідливі домішки). Присутність в електролітах цих іонів, навіть у невеликій кількості, спричиняє осадження темних губчастих покриттів через виділення металів-домішок на граничному струмі. Забруднення цинкового покриття домішками більш електропозитивних металів знижує їх корозійну стійкість. Не допускається потрапляння в електроліт аніонів NO₃⁻, які викликають почорніння покриття.

Шкідливі домішки видаляють проробленням електроліту при низьких густинах струму (0,1–0,3 А/дм²). Забруднення органічними речовинами видаляють із розчину за допомогою активованого вугілля.

Сульфатний електроліт (табл.4.1, розчин № 1). Основним компонентом електроліту є сульфат цинку ZnSO₄, при дисоціації якого в розчині утворюються прості гідратовані іони цинку. Оптимальна концентрація сульфату цинку становить 200 – 250 г/дм³. Іноді застосовують більш концентровані розчини, але слід мати на увазі, що осад цинку з таких електролітів мають крупнокристалічну структуру і підвищену поруватість. Хоча сульфат цинку непогано проводить електричний струм, до електроліту для підвищення електропровідності додають ще сульфат натрію в кількості від 50 до 100 г/дм³.

Рекомендований інтервал рН=3,5...4,5, для підтримки якого в електроліт необхідно вводити буферну добавку. Враховуючи те, що при експлуатації електроліту внаслідок неоднакових катодного та анодного виходів за струмом рН електроліту може тільки зростати, як буфер найкраще зарекомендував себе сульфат алюмінію в кількості 20 –50 г/дм³. Якщо рН електроліту перевищує значення 4–4,5, відбувається гідроліз сульфату алюмінію:



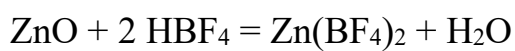
Сульфатна кислота, яка утворюється при гідролізі, підкислює електроліт і повертає його до оптимального інтервалу рН. До того ж другий продукт гідролізу – гідроксид алюмінію має колоїдну форму й дещо підвищує перенапругу катодної реакції, що сприяє покращенню структури покриття.

Крім основних компонентів, до сульфатного електроліту входять ПАР, які забезпечують осадження дрібнокристалічних, а за необхідністю і блискучих покриттів. Оскільки при потенціалах виділення цинку його поверхня заряджена негативно, то застосовують головним чином ПАР катіонного або молекулярного типу. Підігрів електроліту призводить до десорбції ПАР, тому вони ефективні лише при кімнатних температурах.

При цинкуванні сталеві стрічки чи дроту, що протягуються через ванну, застосовують електроліти, до складу яких входять сульфат цинку й сульфатна кислота (табл.4.1, розчин № 2). В цьому випадку використовують нерозчинні аноди, бо цинк швидко розчиняється в кислому середовищі. Такий електроліт треба часто коригувати за вмістом цинку, його вводять у вигляді оксиду чи карбонату цинку.

Хлоридний електроліт (табл. 4.1, розчин № 3) має багато спільного з сульфатним. Основні компоненти хлоридного електроліту: хлорид цинку, хлорид натрію або калію (електропровідна добавка), борна кислота (буферна добавка) та ПАР. Як і сульфатні, хлоридні електроліти забезпечують високу швидкість осадження цинку. До того ж вони мають вдвічі більшу електропровідність внаслідок значної кількості хлоридів у їх складі, а тому відрізняються від сульфатних кращою розсіювальною здатністю. Якісні покриття осаджуються з слабкокислих розчинів (рН = 4,5...6,0). Поверхнево-активні речовини сприяють покращенню структури покриття, а в присутності деяких ПАР (Лімеда НЦ–10, Лімеда НЦ–20 та ін.) осаджуються покриття з високим ступенем блиску. Втім широкого промислового використання ці електроліти не знайшли. Це пояснюється значною корозійною активністю іонів Cl^- , які спричиняють корозію цинкових анодів, устаткування, а при недостатній промивці – і самих цинкових покриттів.

Борфторидний електроліт (табл.4.1, розчин № 4). Основним компонентом електроліту є борфторид цинку, який утворюється при взаємодії оксиду цинку й борфторидної кислоти



Для підвищення електропровідності до електроліту додають борфторид амонію NH_4BF_4 . Оптимальний інтервал рН підтримують за допомогою борної кислоти H_3BO_3 , дрібнокристалічність структури досягається введенням органічних добавок. Катодні виходи за струмом близькі до 100 %. Борфторидний електроліт відрізняється високими робочими густинами струму, тобто є більш продуктивним, ніж сульфатний, але він дорожчий і містить агресивні та екологічно небезпечні сполуки фтору.

4.1.3. Комплексні електроліти цинкування

Структура покриття та його рівномірність по товщині зумовлюються величиною перенапруги та поляризованості, з якими метал виділяється на катоді.

Порівняння катодних поляризаційних кривих, наведених на рис.4.1, показує, що найменші значення цих величин спостерігаються в сульфатному (крива 1), а найбільші – в ціанідному (крива 6), лужному (крива 5) та пірофосфатному (крива 4) електролітах. Цим пояснюється те, що кислі електроліти значно поступаються комплексним щодо структури покриття та розсіювальної здатності, тому вони придатні тільки для цинкування деталей простої конфігурації.

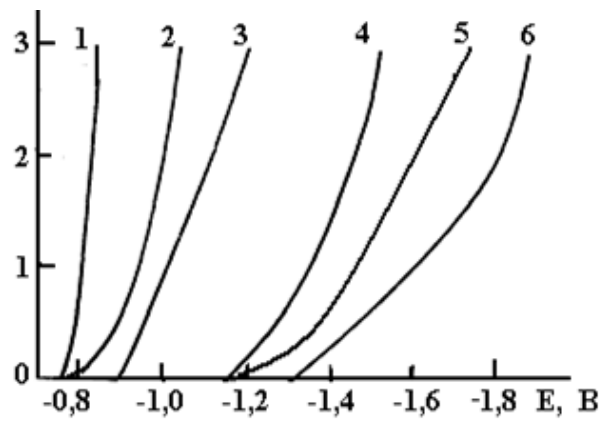


Рисунок 4.1 – Поляризаційні криві осадження цинку з електролітів: 1 – сульфатний; 2 – сульфатний з добавкою декстрину; 3 – аміакатний з добавкою клею; 4 – полілігандний; 5 – цинкатний лужний; 6 – ціанідний

Комплексні електроліти (табл.4.2), особливо ціанідні, лужні, пірофосфатні та полілігандні, характеризуються дрібнокристалічною структурою покриття та високою розсіювальною здатністю й рекомендуються для цинкування деталей складного профілю. Проте комплексні електроліти поступаються простим за продуктивністю, оскільки осадження цинку з них відбувається при нижчих густинах струму та виходах за струмом, ніж в простих електролітах.

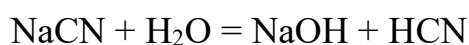
Ціанідні електроліти. Завдяки високим технологічним показникам та якості покриття ціанідні електроліти, незважаючи на їх високу токсичність, продовжують використовуватись в промисловості. Основними компонентами цих електролітів є оксид чи гідроксид цинку, ціанід та гідроксид натрію. При взаємодії оксиду цинку з ціанідом натрію утворюється комплексна сіль $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{CN})_4$. Таким чином, цинк знаходиться у розчині у вигляді комплексного аніона $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, константа нестійкості якого складає 10^{-19} . Те, що цинк зв'язаний у такі міцні комплекси, зумовлює значний зсув його рівноважного потенціалу в електронегативний бік та високу катодну перенапругу виділення цинку.

Рекомендований склад ціанідного електроліту цинкування наведено в табл.4.2 (склад № 1).

Таблиця 4.2 – Комплексні електроліти цинкування і режими осадження покрить

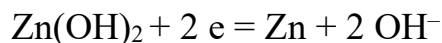
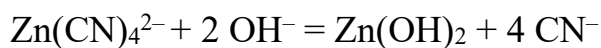
Компоненти розчинів і режим електролізу	Номер електроліту і концентрація компонентів, г/дм ³				
	1	2	3	4	5
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	–	–	–	80–100	60–70
ZnO	10–18	18–20	10–17	–	–
H ₃ BO ₃	–	–	–	20–25	–
K ₄ P ₂ O ₇	–	–	–	–	300–330
(NH ₄) ₂ HPO ₄	–	–	–	–	45–55
NaOH	50–70	–	90–120	–	–
NaCN (загальний)	20–30	–	–	–	–
Na ₂ S	0,5–2	–	–	–	–
KOH	–	75–100	–	–	–
KCN	–	60–80	–	–	–
K ₂ S	–	0,7–7,0	–	–	–
Гліцерин	–	0,5–5,0	–	–	–
Метатитанат калію K ₂ TiO ₃	–	0,5–1,0	–	–	–
NH ₄ Cl	–	–	–	180–200	–
ДХТІ 102А або 104А	–	–	–	80–100	–
ДХТІ 102Б або 104Б	–	–	–	3–5	–
ЛВ-8490 або Карат	–	–	4–6	–	–
Сульфанілова кислота	–	–	–	–	0,1–0,5
РН	–	–	–	4,8–5,8	8,5–9,0
Температура, °С	15–30	15–30	15–30	15–35	15–50
Густина струму, А/дм ²	0,5–2	1,5–3,0	1–6	0,5–3,0	1–4
Вихід за струмом, %	80–85	85–88	85–90	90–96	85–90

Гідроксид натрію вводять до електроліту для підвищення електропровідності й розширення діапазону робочих густин струму. Окрім того, луг у будь-якому ціанідному електроліті запобігає гідролізу ціанідних солей, продуктом якого є синільна кислота



Присутність гідроксиду натрію в складі електроліту зсуває рівновагу реакції гідролізу ліворуч.

Треба відзначити, що саме в ціанідних електролітах цинкування гідроксид натрію забезпечує суттєве підвищення катодного виходу за струмом (до 80–90 %), який за відсутності NaOH не перевищує 10–20 %. Вплив гідроксиду натрію на катодний вихід за струмом пояснюється його участю в механізмі виділення цинку. При наявності у розчині гідроксиду натрію змінюється механізм виділення цинку. Стадії розряду передують хімічна стадія дисоціації ціанідних комплексів цинку з утворенням гідроксиду цинку, який і приймає участь в електрохімічній стадії:



Менші труднощі при розрядженні нейтральної частинки $\text{Zn}(\text{OH})_2$ в порівнянні з розрядом негативно зарядженого комплексного аніону $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ на негативно зарядженій поверхні катода зумовлюють зниження перенапруги катодної реакції і, як наслідок, – підвищення виходу за струмом.

Важливу роль в ціанідних електролітах відіграє співвідношення концентрацій ціаніду та гідроксиду натрію, а також ціаніду натрію і цинку. Зменшення співвідношення $\text{CN}^- / \text{OH}^-$ сприяє підвищенню виходу цинку за струмом, але водночас знижує поляризованість, що негативно позначається на рівномірності покриття по товщині. При співвідношенні $\text{NaCN} / \text{Zn} < 2$ вихід цинку за струмом достатньо високий, але розсіювальна здатність погіршується. Найкращу рівномірність покриття по товщині можна отримати з розчинів, де співвідношення $\text{NaCN} / \text{Zn} > 3,5$, але для таких електролітів характерний низький вихід за струмом ($\text{BC} < 50\%$).

Шкідливими домішками в ціанідних електролітах, як і в кислих, є іони металів більш позитивних за цинк, хоча вони менше впливають на якість покриття, ніж у кислих розчинах. Для видалення шкідливих домішок до складу електроліту вводять сульфід натрію Na_2S , концентрація якого складає $0,5\text{--}2 \text{ г/дм}^3$. Він осаджує іони важких металів у вигляді важкорозчинних сульфідів.

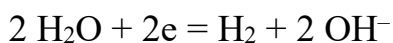
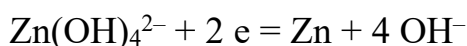
В ціанідних електролітах в більшій мірі, ніж в інших, можливе наводнювання сталеві основи, що значно погіршує механічні властивості металу, викликає його крихкість. Це особливо небезпечно, якщо покриття осаджують на деталі з термооброблених сталей (деталі типу пружин). Такі деталі після цинкування треба зневоднювати. Для забезпечення максимально повного видалення водню з основи при нанесенні цинкового покриття до складу електроліту додають $0,5\text{--}1,0 \text{ г/дм}^3$ метатитанату калію. Оскільки метатитанат натрію є важкорозчинною сполукою, то в розчині не повинно бути іонів Na^+ , тому всі компоненти, що містять натрій замінюють на калієві сполуки (табл. 4.2, розчин № 2). Зневоднювання здійснюється термообробкою при температурі $180\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2–3 годин.

Лужні (цинкатні) електроліти. Лужні електроліти вважаються найбільш перспективними. Вони прості за складом, не містять токсичних чи дефіцитних компонентів, мають високу продуктивність та забезпечують

осадження якісних покриттів. Основними компонентами лужних електролітів є оксид (гідроксид) цинку та гідроксид натрію, при взаємодії яких у розчині утворюються гідросокомплекси цинку $Zn(OH)_4^{2-}$ ($K_H = 10^{-14}$).

Приклад лужного електроліту цинкування наведений в табл.4.2, склад № 3.

Перед стадією розряду має місце дисоціація гідросокомплексів з від'єднанням однієї чи двох груп OH^- . Катодний процес супроводжується перебігом побічної реакції – виділення водню. Катодний вихід за струмом в цих електролітах знаходиться у межах 85–90 %. Катодні реакції в лужному електроліті:



Співвідношення концентрацій $NaOH / ZnO$ в лужних електролітах складає 10 : 1. Зниження концентрації $NaOH$ негативно відбивається на стабільності розчину, стає можливим випадання осаду $Zn(OH)_2$. При занадто великих концентраціях $NaOH$ знижуються катодні виходи за струмом, погіршується якість покриттів, зростає швидкість хімічного розчинення цинкових анодів.

Особливістю лужних електролітів є те, що без спеціальних добавок одержати з них якісні покриття неможливо, осади цинку мають губчасту структуру. Для усунення цього явища рекомендувалося додавати до електроліту невелику кількість (від 0,005 до 0,5 г/дм³) сполук олова, свинцю, ртуті, арсену або сурми. Такі розчини мали низькі технологічні характеристики та продуктивність і тому не розглядалися як можлива заміна ціанідних розчинів. Поширенню використання лужних електролітів сприяла розробка композицій органічних добавок, які не тільки усувають губчастість покриттів, а й забезпечують їх дрібнокристалевість, рівномірність по товщині, а при необхідності до складу композицій включають добавки, які надають покриттям блиск. Механізм дії добавок – адсорбційний. Органічні ПАР адсорбуються на поверхні катода і змінюють умови перебігання стадій розряду та електрокристалізації, завдяки чому і досягається висока якість покриттів.

Серед композицій добавок до лужних (цинкатних) розчинів слід відзначити “Лімеду НБЦ”, “ДХТІ-150” та ін. Електроліти з цими композиціями добавок використовуються тривалий час на підприємствах, але на заміну їм приходять більш ефективні добавки. Запропоновано використовувати в лужних

електролітах цинкування добавки на основі тетраалкіламонійних солей (ПТАС), які містять четвертичні атоми азоту. Ці добавки мають дуже високу адсорбційну здатність, завдяки чому їх позитивний вплив на кристалізацію осаду розповсюджується до значних електронегативних потенціалів. Це дозволяє вести електроліз при густинах струму значно вищих, ніж гранична густина струму. Висока поляризованість, яка має місце в області граничного струму, забезпечує значне покращення розсіювальної здатності. До таких композицій відносять ЛВ-4584 або ЛВ-8490. Остання композиція виробляється також під назвою “Карат”(табл.4.2, розчин № 3). Високоякісні блискучі цинкові покриття осаджують з лужних електролітів з добавкою “Колцинк АЦФ-2”. Цей електроліт відрізняється високою розсіювальною здатністю і забезпечує осадження пластичних покриттів з яскравим блиском.

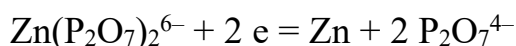
Аміакатні електроліти. В аміакатних електролітах цинк знаходиться у вигляді комплексних катіонів $Zn(NH_3)_4^{2+}$. Координаційне число n в лужному середовищі ($pH > 8$) дорівнює 4, а в слабкокислому ($pH < 5$) $n = 2$. При $pH < 5$ аміакатні комплекси руйнуються, і в розчині присутні переважно прості гідратовані іони цинку, тобто електроліт вже не є комплексним. Константи нестійкості аміакатних комплексів цинку становлять $3,5 \cdot 10^{-10}$ (для $Zn(NH_3)_4^{2+}$ та $1,5 \cdot 10^{-5}$ для комплексів $Zn(NH_3)_2^{2+}$). Недостатня міцність аміакатних комплексів та їх позитивний заряд зумовлюють значно меншу перенапругу і поляризованість при їх розряді в порівнянні з ціанідними та лужними електролітами. Внаслідок цих обставин аміакатні електроліти займають проміжне становище між простими і комплексними (ціанідними, лужними) електролітами і рекомендуються для осадження покриттів на деталі простої чи середньої за складністю конфігурації. До небагатьох переваг аміакатних електролітів треба віднести високий катодний вихід за струмом ($BC = 90-96 \%$) та пов'язану з ним значно меншу небезпеку наводнювання сталевих деталей, ніж в інших комплексних електролітах.

Приклад аміакатного електроліту наведено в табл. 4.2 (електроліт № 4).

До складу аміакатних електролітів входять: комплексоутворювач – Zn^{2+} (у вигляді ZnO чи $ZnSO_4$), ліганд – NH_3 (у вигляді NH_4Cl рідше $(NH_4)_2SO_4$), борна кислота – H_3BO_3 для стабілізації pH розчину. Оскільки осад цинку з аміакатних електролітів мають крупнокристалічну структуру, то для її покращення до складу розчину вводять поверхнево-активні речовини, наприклад, столярний клей.

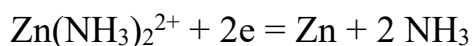
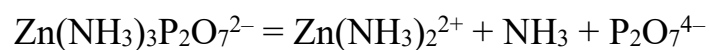
Аміакатні електроліти цинкування малопродуктивні, бо працюють при низьких густинах струму. Експлуатація цих електролітів здійснюється при кімнатних температурах. Підвищення температури до 30–35 °С негативно відбивається на якості покриттів і на стабільності розчину. До недоліків аміакатних електролітів слід віднести також їх агресивність як по відношенню до обладнання, так і по відношенню до цинкових анодів та самих покриттів, яка зумовлена високою концентрацією іонів Cl⁻. Внаслідок корозії цинкових анодів анодний вихід за струмом перевищує 100 %. Це призводить до накопичення в розчині солей цинку та їх кристалізації на дні та стінках ванни. Застосування аміакатних електролітів створює проблеми, пов'язані з охороною навколишнього середовища: з'являються труднощі при вилученні зі стічної води іонів важких металів, бо більшість з них утворює з аміаком комплексні сполуки, що заважає осадженню цих іонів у вигляді гідроксидів. Аміакатні електроліти цинкування рекомендуються головним чином для нанесення покриттів у ваннах барабанного типу.

Пірофосфатні електроліти. Цинк в пірофосфатних електролітах знаходиться у вигляді негативно заряджених комплексних аніонів Zn(P₂O₇)₂⁶⁻, які утворюються при взаємодії сульфату цинку з пірофосфатом натрію чи калію. Натрієві солі мають недостатньо високу розчинність, і приготовлені на них електроліти потребують підігріву до 40–50 °С, тому перевагу краще віддати пірофосфату калію, хоча він і дорожчий. Розрядження пірофосфатних комплексів цинку відбувається за реакцією



і супроводжується настільки великою поляризацією, що вихід за струмом не перевищує 20 %. Для підвищення катодних виходів за струмом до складу пірофосфатних електролітів цинкування вводять амонійні солі.

На кафедрі технічної електрохімії НТУ “ХПІ” розроблено полілігандний електроліт цинкування (табл. 4.2, № 5), який за технологічними параметрами та якістю покриттів наближається до ціанідних розчинів. Основні компоненти полілігандного електроліту: сульфат цинку, пірофосфат калію та гідрофосфат амонію. Присутність у розчині двох лігандів – пірофосфат іонів P₂O₇⁴⁻ і аміаку (у вигляді NH₄⁺) – зумовлює утворення змішаних пірофосфатно–аміакатних комплексів Zn(NH₃)₃P₂O₇²⁻. Механізм відновлення цинку з полілігандного електроліту включає попередню хімічну стадію дисоціації змішаних комплексів:



Таким чином, уповільненими при виділенні цинку з полілігандного електроліту є хімічна та електрохімічна стадії. Ускладнення цих стадій зумовлюють приблизно такі ж величини поляризації та поляризованості, як і в ціанідних розчинах (рис.4.1, крива б). Саме цим і пояснюються високі технологічні характеристики полілігандного електроліту. Введення додаткового ліганду у вигляді гідрофосфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ сприяє поліпшенню анодного процесу – припустима анодна густина струму зростає до 3 А/дм². За необхідності отримання декоративного покриття до електроліту додають блискоутворювач – сульфанілову кислоту. Полілігандний електроліт за виробничими характеристиками та якістю покриттів не поступається ціанідним електролітам, але, на відміну від них, є нетоксичним, екологічно більш безпечним, стабільним в процесі експлуатації й не потребує спеціальних заходів з охорони праці та довкілля.

4.2. Електролітичне кадміювання

4.2.1. Область застосування

Кадмій – метал сріблисто-білого кольору з синюватим відтінком. Кадмій плавиться при досить низькій температурі 321 °С, але на відміну від цинку покриття кадмієм гарячим способом не отримують через високу токсичність кадмієвих випаровувань. Кадмій більш пластичний, ніж цинк, добре витримує запресування, витяжку, розвальцювання, кадмієві покриття мають гарні антифрикційні властивості. В порівнянні з цинком кадмій виявляє значно меншу активність: в кислотах розчиняється повільно (окрім азотної), а в лугах взагалі не розчиняється.

Стандартні електродні потенціали кадмію і заліза мають близькі значення ($E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,403 \text{ В}$, $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$). Зважаючи на це, електрохімічний захист сталеві основи кадмієвим покриттям можливий тільки в таких умовах, в яких стаціонарний потенціал кадмію зсувається в бік електронегативних значень. Головним чином це відбувається в середовищах, які містять такі іони, як Cl^- і SO_4^{2-} , тобто кадмієві покриття забезпечують анодний характер захисту в умовах морського клімату. Кадмієві покриття мають більшу стійкість, ніж цинкові, при експлуатації у вологому тропічному кліматі. Проте в присутності в

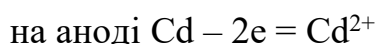
повітрі сполук сірки, вуглекислого газу, в контактi з органічними розчинниками та їх паром, захисні властивості кадмієвого покриття різко погіршуються, тому в таких випадках перевагу надають цинковим покриттям. Кадмієві покриття обмежено використовуються в промисловості, що пояснюється дефіцитністю кадмію, високою вартістю, а також токсичністю сполук кадмію і продуктів його корозії.

Значна близькість хімічних і електрохімічних властивостей цинку і кадмію зумовила багато спільного в складах електролітів та режимах електролізу, що використовують при осадженні цих покриттів. Електроліти кадміювання, як і електроліти цинкування поділяють на дві групи: електроліти на основі простих гідратованих іонів кадмію (кислі електроліти) і комплексні електроліти.

4.2.2. Кислі електроліти кадміювання

З кислих електролітів широкого розповсюдження здобули сульфатні та борфторидні розчини. Оскільки кадмії знаходиться в першій групі за величиною перенапруги, з якою він виділяється з простих гідратованих іонів, покриття задовільної якості з цих електролітів можна отримати тільки за умови додавання до розчину ПАР. На відміну від кислих електролітів цинкування, в електролітах кадміювання як електропровідну добавку можна використовувати відповідну кислоту, оскільки кадмії в мінеральних кислотах розчиняється повільно.

Завдяки значній перенапрузі виділення водню на кадмії, кислі електроліти кадміювання мають майже теоретичний вихід за струмом (близько 100 %). В кислих електролітах кадміювання на електродах перебігають такі реакції:



Як і кислі електроліти цинкування ці електроліти є продуктивними, але мають низьку розсіювальну здатність, тому їх використовують для нанесення покриттів на деталі простої форми.

Сульфатний електроліт. Основними компонентами електроліту є сульфат (або оксид) кадмію та сульфатна кислота. Розчинність сульфату кадмію при кімнатній температурі близько 430 г/дм³, але в електролітах кадміювання його концентрація не перевищує 40–60 г/дм³. Це пояснюється, по-

перше, високою вартістю та токсичністю кадмієвих сполук, а по-друге, різким зменшенням перенапруги та поляризованості при підвищенні концентрації іонів кадмію в розчині. Концентровані по кадмію електроліти використовують головним чином при нанесенні покриттів на дріт. Сульфатна кислота ефективно підвищує електропровідність, що дозволяє знизити напругу на ванні та дещо покращити розподіл покриття за товщиною. З цією ж метою в деякі електроліти вводять сульфат алюмінію або сульфат амонію. До того ж ці солі разом з борною кислотою підтримують рН електроліту в межах від 2 до 4,5. При більш високих значеннях рН до катодного осаду потрапляють гідроксиди кадмію, через що покриття стають губчастими та шорсткими.

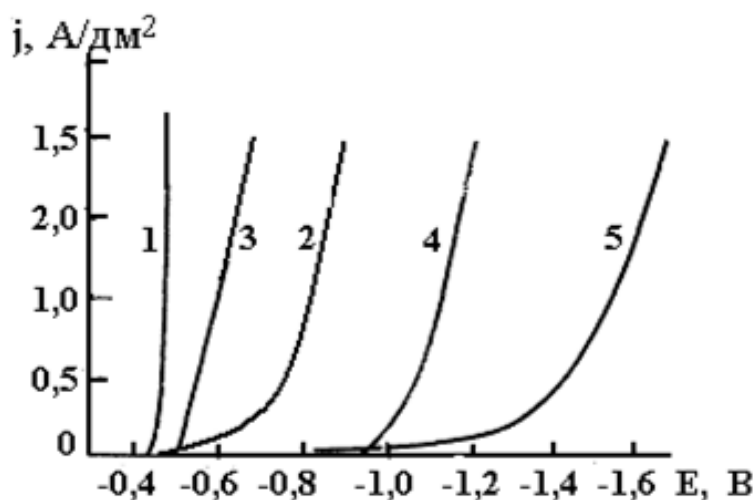


Рисунок 4.2 – Поляризаційні криві осадження кадмію з електролітів: 1 – сульфатний з добавкою клею; 2 – сульфатний з добавкою уротропіну і ОП-7; 3 – аміакатний з добавкою клею і тіокарбаміду; 4 – ціанідний; 5 – пірофосфатний з добавкою трилона Б

Поляризаційні залежності катодних реакцій у кислих електролітах (рис.4.2, крива 1) свідчать про малу перенапругу виділення кадмію з електролітів, до складу яких не входять ПАР, і суттєве її зростання при додаванні до електроліту таких добавок органічних поверхнево-активних речовин, як міздровий (столярний) клей, желатина, тіокарбамід, препарат ОС-20 тощо (рис.4.2, крива 2). Підвищення катодної поляризації в присутності ПАР забезпечує формування щільних дрібнокристалічних осадів. Разом з тим, незважаючи на наявність ПАР, в області робочих густин струму поляризованість низька, що не дозволяє покращити розсіювальну здатність. Сульфатні електроліти експлуатуються в широкому діапазоні температур й густин струму. Склади розчинів і режими електролізу наведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Електроліти кадміювання і режими осадження покриттів

Компоненти розчинів і режим електролізу	Номер електроліту і концентрація компонентів, г/дм ³					
	1	2	3	4	5	6
CdSO ₄ · 8/3H ₂ O	–	40–65	–	–	40–60	–
CdO	12–22	–	25–40	18–26	–	–
CdCl ₂ · 2,5H ₂ O	–	–	–	–	–	40–50
(NH ₄) ₂ SO ₄	–	30–35	–	–	240–260	
NH ₄ Cl	–	–	–	–		200–280
Al ₂ (SO ₄) ₃		25-30				
NaCN (загальний)	–	–	80–130	30–130	–	–
NaOH	–	–	20–30	–	–	–
H ₂ SO ₄	30–50	–	–	–	–	
H ₃ BO ₃	–	–	–	–	–	–
Na ₂ SO ₄	–	–	40–60	–	–	–
NiSO ₄	–	–	1,0–1,5	–	–	–
NaCl	–	–	–	–	–	30–40
Тіосечовина	–	–	–	–	–	7–10
Клей	–	0,5–0,7	–	–	–	1–2
Уротропін	–	–	–	–	15–20	–
Диспергатор НФ(Б)	–	–	–	–	50–100	–
Препарат ОС-20	–	–	–	–	0,7–1,2	–
Концентрати сульфітно-спиртової барди	–	–	8–12	–	–	–
Блискоуворювачі:						
Лимеда БК-2С	–	–	–	18–21	–	–
Лимеда БК-10А	18–27	–	–	–	–	–
ДХТІ-203А	–	–	–	–	–	–
ДХТІ-203Б	–	–	–	–	–	–
Густина струму, А/дм ²	1,5–3,0	0,5–1	0,5–2,0	2–4	0,8–1,2	0,8–1,2
Температура, °С	15–30	15–30	15–30	15–30	15–30	20–40
pH	1	3,5–5,5	–	–	4–6	4–4,5

Борфторидний електроліт. До складу борфторидних електролітів входять борфторид кадмію Cd(BF₄)₂, борфтористоводородна кислота та ПАР. У порівнянні з сульфатними ці електроліти працюють при вищих густинах струму і мають дещо кращу здатність до розсіювання, але вони більше коштують та виявляють агресивність по відношенню до анодів та устаткування, що ускладнює їх приготування та експлуатацію.

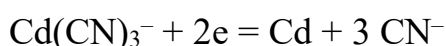
Шкідливими домішками при виділенні кадмію з кислих електролітів є іони більш електропозитивних за кадмій металів: Cu, Pb, Ag, Bi, Sb, Sn. Якщо в електроліт кадміювання потрапляють іони перелічених металів, то покриття стають темними, губчастими. Це пояснюється тим, що розряд металів-домішок починається раніше, ніж кадмію, бо вони мають більш позитивний потенціал, а оскільки їх концентрація незначна, то вони виділяються на граничній густині

струму. Для видалення вказаних домішок електроліт пророблюють протягом кількох годин при низьких густинах струму від 0,2 до 0,8 А/дм² до отримання якісного світлого покриття. Таким же чином електроліт очищується від забруднень іонами NO₃⁻. Видалення шкідливих органічних домішок здійснюється фільтрацією електроліту через активоване вугілля.

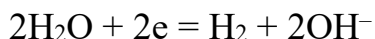
4.2.3. Комплексні електроліти кадміювання

Ціанідні електроліти. Основними компонентами ціанідних електролітів кадміювання є комплексоутворювач (Cd²⁺) і ліганд (CN⁻). Комплексоутворювач може вводитися в розчин у вигляді CdO, Cd(OH)₂, CdCO₃, а ліганд у вигляді NaCN або KCN. При взаємодії ціаніду з наведеними вище сполуками кадмію утворюється ціанідний комплекс Cd(CN)₄²⁻ (K_н = 10⁻¹⁷). Виділення кадмію з ціанідних електролітів супроводжується значно більшою перенапругою, ніж з кислих електролітів (рис.4.2, крива 4). Проте слід відзначити, що ціанідні комплекси кадмію найменш міцні в порівнянні з ціанідними комплексами інших металів. Ця обставина зумовлює дещо менші перенапругу і поляризованість при виділенні кадмію, тому за якістю покриттів і розсіювальною здатністю електроліти кадміювання поступаються іншим ціанідним електролітам.

Механізм відновлення кадмію включає попередню хімічну стадію дисоціації ціанідного комплексу:



Паралельно з кадмієм на катоді виділяється водень

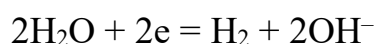
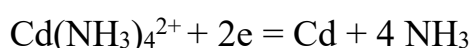


Для покращання структури, рівномірності покриттів за товщиною та забезпечення активного розчинення анодів в електроліті підтримують високу концентрацію вільного ціаніду. Це призводить до зниження катодних виходів за струмом і, як наслідок, – до наводнювання основи. Для одержання світлих покриттів до електроліту додають незначну кількість сульфату нікелю. Нікель, який потрапляє в покриття, сприяє збільшенню наводнювання за рахунок низької перенапруги виділення водню на нікелі. Наводнювання особливо небезпечно для деталей з термооброблених сталей (типу пружин). При кадміюванні таких деталей, як і при цинкуванні, до складу розчину додають

0,4–0,7 г/дм³ метатитанату калію, а всі натрієві сполуки замінюють на калієві. Після кадміювання такі деталі обов'язково піддають термообробці для зневоднювання (див. ціанідне цинкування). Для покращення структури покриття або для отримання блискучих осадів до електроліту вводять органічні ПАР. Слід пам'ятати, що термообробка блискучих кадмієвих покриттів з метою зневоднювання основного металу призводить до протилежного ефекту: водень з покриття поглинається основою.

Шкідливими домішками, як і в електролітах цинкування, є іони важких металів, що мають більш позитивний за кадмій потенціал. Щоб уникнути потрапляння їх в електроліт, використовують аноди високого ступеню чистоти. Анодна густина струму не повинна перевищувати 2 А/дм². Величини катодних густин струму залежать від концентрації кадмію і вільного ціаніду, температури розчину, наявності перемішування. У випадку покриття деталей складної конфігурації розсіювальну здатність поліпшують зменшенням концентрації оксиду кадмію до 15 г/дм³. Поліпшенню якості осадів сприяє реверсування струму, а одержанню блискучих покриттів – введення блискодобавки Лімеда БК-2С. Коригування розчину при цьому здійснюється блискодобавкою Лімеда БК-2. Допустима товщина покриття – не більше 24 мкм. Склади ціанідних розчинів кадміювання наведені в табл.4.3: розчин № 3 рекомендується для осадження матових, а № 4 – для блискучих кадмієвих покриттів.

Аміакатні електроліти. Для заміни ціанідних розчинів досліджено ряд комплексних електролітів, але всі вони значно поступаються ціанідним за технологічними характеристиками. Практичне використання знайшли аміакатні електроліти № 5, 6 (табл.4.3), в яких комплексоутворювач міститься у вигляді сульфату або оксиду кадмію, а ліганд – у вигляді сульфату (рідше – хлориду) амонію. При взаємодії цих компонентів утворюються аміакатні комплекси кадмію $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$. За міцністю ці комплекси значно поступаються ціанідним, до того ж вони заряджені позитивно, тому виділення кадмію супроводжується значно меншою перенапругою, ніж з ціанідних (рис.4.2, крива 3). При виділенні кадмію з аміакатних розчинів на катоді перебігають такі реакції:



Вихід за струмом в аміакатних електролітах високий, тому вірогідність наводнювання основи незначна. За розсіювальною здатністю ці електроліти

займають проміжне становище між кислими і ціанідними, тому їх головним чином використовують для кадміювання деталей простої форми на підвісках або в обертальних установках. Взагалі цим електролітам властиві всі недоліки, які мають інші аміакатні електроліти. Необхідно також брати до уваги, що присутність аміакатних комплексів надзвичайно ускладнює вилучення важких металів зі стічної води.

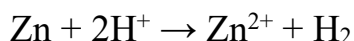
4.2.4. Завершальна обробка цинкових і кадмієвих покриттів

При експлуатації в атмосфері підвищеної вологості і перемінної температури цинк досить швидко піддається корозійній руйнації, покриваючись оксидами і солями цинку. Кадмій більш стійкий, ніж цинк, але згодом також темніє, в окремих місцях його поверхня покривається продуктами корозії. Для захисту від корозії та надання товарного зовнішнього вигляду електролітичні цинкові та кадмієві покриття піддають обробці хімічними або електрохімічними способами з метою отримання на їх поверхні тонких пасивних плівок, які мають оксидну, гідроксидну або сольову природу. Пасивні плівки закривають пори, тріщини та інші дефекти покриття, знижуючи тим самим його хімічну активність. Завдяки цьому забезпечується значне підвищення (на 15–30 %) терміну служби захисного покриття.

Найбільш поширеним способом завершальної обробки цинкових і кадмієвих покриттів є хроматування. Для хроматування на цей час застосовуються розчини, які містять сполуки шестивалентного хрому, такі як хромовий ангідрид, біхромати натрію чи калію. До складу розчинів хроматування входять також сульфат-аніони у вигляді сульфатної кислоти або сульфату натрію. Оскільки сполуки Cr(VI) є сильними окиснювачами, то при пасивуванні в хроматних розчинах відбувається окиснювання цинку або кадмію



Одночасно з цією реакцією відбувається розчинення металу



Процес супроводжується зниженням кислотності в розчині, що прилягає безпосередньо до поверхні металу, до $\text{pH} = 4$. Це створює умови для гідролізу Cr(III). Продукти гідролізу утворюють на поверхні покриття тонку плівку, до складу якої входять важкорозчинні сполуки шести- і тривалентного хрому, гідроксохромати металу та невелика кількість сульфат-іонів і води. Співвідношення тривалентного і шестивалентного хрому в плівці після її

утворення коливається приблизно від 1,5 : 1 до 3 : 1 залежно від тривалості обробки. Цим визначаються різні відтінки райдужного забарвлення плівки. При збільшенні в плівці сполук Cr(III) бузково-червоне забарвлення плівки змінюється на зеленкувате. Деякі розчини дозволяють отримувати безбарвні хроматні плівки. Покриття з такими плівками мають гарний сіро-блакитний колір і дещо нагадують хромові покриття, проте за захисними властивостями вони поступаються покриттям з райдужними хроматними плівками.

Сульфат-іони в розчині хроматування виконують роль активаторів, які сприяють росту товщини плівки. За їх відсутності утворюється суцільна плівка, яка перешкоджає подальшій взаємодії покриття з розчином. Тому така плівка надто тонка й має низькі захисні властивості. Іони SO_4^{2-} розчиняють в окремих місцях плівку, в ній утворюються пори, через які здійснюється контакт покриття з розчином хроматування, завдяки чому формується плівка достатньої товщини (0,5–1 мкм). В перші 20 с ріст плівки йде з найбільшою швидкістю, але поступово вона зменшується і після 50–60 с подальше утворення плівки не спостерігається.

Високими захисними властивостями характеризуються пасивні плівки, отримані в підкисленому сульфатною кислотою (7–10 мл/дм³, густина 1,84 г/см³) біхроматному розчині при кімнатній температурі протягом 5–10 с. За цих умов товщина цинкового покриття зменшується на 0,2–0,3 мкм.

Перед хроматуванням цинкові і кадмієві покриття спочатку освітлюють у розчині азотної кислоти (2–30 г/дм³) при кімнатній температурі протягом 0,1–0,3 хв. Освітлення можна сумістити з хроматуванням. У цьому випадку азотну кислоту додають до розчину хроматування. У розчині хромової кислоти, що містить крім сульфатної кислоти азотну, втрати цинку значно більші – до 1–2 мкм.

Після пасивування вироби старанно промивають спочатку холодною, потім теплою водою і сушать повітрям при температурі не вище 60–70 °С. Промивання і сушка за підвищених температур не рекомендуються, тому що це призводить до дегідратації плівки та її руйнування. Після сушки вироби витримують в приміщенні 24–48 год, протягом яких плівка твердішає.

Пасивні (хроматні) плівки, отримані в звичайних хромових розчинах, мають низькі механічні властивості і за відповідних умов експлуатації не забезпечують надійного захисту від корозії оцинкованої поверхні виробів. Останнім часом з метою підвищення корозійної стійкості хроматних плівок до розчину додають інгібітори корозії, а також органічні високомолекулярні

речовини. Останні можуть утворювати полімерну плівку поверх хроматної, забезпечуючи тим самим підвищення захисних властивостей плівки.

В табл.4.4 наведені склади розчинів для антикорозійної обробки цинкових і кадмієвих покриттів з одержанням захисних плівок різного кольору. Добре зарекомендував себе розчин для кольорового пасивування цинку і кадмію «Ліконда», що дозволяє одержувати захисні плівки, більш стійкі проти стирання в мокрому стані. Пасивування в цьому розчині може проводитися як на підвісках, так і в барабанах.

Враховуючи високу токсичність сполук шестивалентного хрому, запропонований менш токсичний розчин на основі солей тривалентного хрому AP-7 для одержання безколірного з блакитним відтінком хроматного покриття на цинкових покриттях, отриманих з кислих, лужних та ціанідних електролітів. Корозійна стійкість хроматного покриття в камері нейтрального 5 % сольового туману складає 12–24 год, а при додатковій обробці в розчині водорозчинного лаку HWBL – до 96 год.

Таблиця 4.4 – Розчини для антикорозійної обробки цинкових і кадмієвих покриттів

Компоненти розчинів і режим обробки	Номер електроліту, метал покриття і концентрація компонентів, г/дм ³							
	1 Zn, Cd	2 Zn, Cd	3 Zn, Cd	4 Zn	5 Zn	6 Zn	7 Zn	8 Cd
Na ₂ Cr ₂ O ₇ або K ₂ Cr ₂ O ₇	150–200	25–35	–	–	–	–	–	–
H ₂ SO ₄	8–12	–	3–5	1,5–1,8	–	8–12	–	–
HNO ₃	–	3–7	–	–	11–20	25–35	–	–
Na ₂ SO ₄	–	10–15	–	–	–	–	–	–
CrO ₃	–	–	80–110	–	–	100–150	36–42	28–34
Ліконда 21	–	–	–	40–50	–	–	–	–
Ліконда 22М	–	–	–	–	2–4	–	–	–
NaHCOO	–	–	–	–	–	–	56–65	56–65
Ліконда 41	–	–	–	–	–	–	60–96	48–72
CH ₃ COOH	–	–	–	–	–	–	–	21–26
Колір плівки	рай-дужний	рай-дужний	рай-дужний	безбарвний	безбарвно-блакитний	безбарвно-рай-дужний	Хакі	Хакі
T, °C	15–30	15–30	15–30	15–30	15–30	15–30	21–32	21–32
τ, хв.	0,1–0,3	0,5–1,0	0,05–0,1	0,25–2,0	0,25–1,0	До 0,2	0,5–1,5	0,5–1,0

Робочий розчин хроматування містить 200 см³/дм³ композиції AP-7. Кислотність розчину підтримується в межах рН = 2–3,2 і регулюється розчином

(1 : 10) сульфатної або азотної кислоти. Температура розчину 18–30 °С. Рекомендується легке перемішування стисненим повітрям або погойдуванням штанги. Час обробки 30–60 с. Час переносу деталей в ванну промивки як можна коротший, але не більше 60 с.

У НТУ “ХП” розроблено і впроваджено на ряді підприємств розчин для антикорозійної обробки цинкових покриттів на основі молібдата амонію. Пасивні плівки мають кольорову гаму від жовтуватого до райдужного кольору. При обробці цинкових покриттів в цьому розчині втрат цинку не спостерігається і плівка залишається стійкою деякий час навіть в 1 % розчині хлоридної кислоти.

Молібдатний розчин для обробки цинкових покриттів має такий склад, г/дм³: молібдат амонію – 4–8, хлорид амонію – 40–60; борна кислота – 10–20, температура кімнатна, час обробки 30–60 с. Цей розчин не містить токсичних сполук шестивалентного хрому, а концентрація молібдату амонію невелика і значення ГПК для молібдену більше. Тому з екологічної точки зору його використання виправдовується.

Для одержання чорних хроматних плівок па цинковому покритті Інститутом хімії і хімічної технології АН Литви рекомендовані розчини Ліконда 31А і Ліконда 31Б при рН = 2,0–2,8 і температурі 14–25 °С. Оцинковані вироби занурюють у цей розчин на 2–5 хв, потім промивають холодною водою і сушать теплим повітрям.

Для підвищення корозійної стійкості цинкових покриттів пропонують також катодну обробку в розчині, що містить 10 г/дм³ CrO₃ і 20 г/дм³ MgCl₂, при 20 °С і рН = 3, густина струму 5 А/дм², час витримки 50–60 с; як анод використовують свинець. Співвідношення катодної й анодної поверхонь 1 : 2. Після пасивування оцинковані деталі сушать при температурі не вище 55 °С протягом 1–6 год. Така обробка забезпечує більш надійний захист цинкових покриттів від руйнації в порівнянні зі звичайним хімічним пасивуванням у хроматних розчинах. Порівняльні прискорені випробування в жорстких умовах (випробування корозійної стійкості з імітацією тропічного клімату, занурення в 3 % розчин NaCl) показали, що катодна обробка в зазначеному розчині збільшує час до появи на поверхні цинку основних солей і гідроксиду майже в 4 рази в порівнянні зі звичайним хімічним пасивуванням у хроматному розчині.

Одним з ефективних засобів підвищення антикорозійної стійкості цинкових покриттів є також фосфатування, що використовується при обробці виробів як на підвісках, так і в барабанах. Цей спосіб дозволяє автоматизувати процес пасивування і відмовитися від застосування дефіцитних хромових

солей, видалення яких зі стічної води крім того пов'язано з деякими труднощами.

В порівнянні з хроматними плівками фосфатні механічно більш тривкі і стійкі проти корозії в атмосферних умовах і в морській воді. Для фосфатування оцинкованих кріпильних виробів застосовувався розчин такого складу, г/дм³: цинку монофосфат 15–40; цинку нітрат 30–90; натрію нітрит 1–1,5; температура 40–60 °С; тривалість процесу 10–15 хв.

4.3. Електролітичне і хімічне міднення

4.3.1. Область застосування

Мідь має електропозитивний потенціал ($E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}$), тому мідні покриття щодо сталеві основи ($E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$) є катодними і захищають її тільки механічно.

На повітрі у вологій атмосфері мідь легко окиснюється, а в присутності сірчистих сполук швидко вкривається сірим або темно-коричневим нальотом сульфиду міді CuS . Під дією вологи та вуглекислоти на поверхні міді утворюється наліт гідрокарбонатів зеленого кольору. Через це мідні покриття не можна використовувати як самостійні без додаткової обробки.

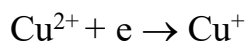
Завдяки високій електропровідності та здатності до пайки мідні покриття наносять на електричні контакти. Високий коефіцієнт тертя зумовлює використання мідних покриттів для поліпшення припрацювання поверхонь деталей, що труться. Мідні покриття пластичні, не мають великих внутрішніх напруг, міцно зчеплені як з основою, так і з іншими покриттями, тому їх часто застосовують як проміжний шар в багатошарових покриттях.

Міднення здійснюють як із розчинів на основі простих гідратованих іонів, так і з комплексних електролітів.

4.3.2. Кислі електроліти міднення

До кислих електролітів міднення відносять сульфатні, борфторидні, сульфаматні, нітратні та ін. Для швидкісного міднення використовують борфторидні і нітратні розчини. Пластичні осадки міді отримують із сульфаматних розчинів. Найбільше поширення знайшли сульфатні електроліти. Склади кислих електролітів, які використовують у промисловості, наведені в табл. 4.5.

В усіх кислих електролітах мідь знаходиться у вигляді простих гідратованих іонів Cu^{2+} . На катоді відбувається відновлення цих іонів до металу, що має місце при потенціалах, значно більш позитивних, ніж потенціал виділення водню. Незважаючи на це, вихід за струмом може бути нижче за 100 % через побічну реакцію



Таблиця 4.5 – Склади кислих електролітів міднення і режими осадження покриттів

Компоненти і режим електролізу	Номер електроліту і концентрація компонентів, г/дм ³			
	1	2	3	4
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	150–250	180–240	–	–
H_2SO_4	50–70	50–65	–	–
NaCl	–	0,03–0,1	–	–
Блискоутворювач Лимеда Л-2а	–	4–6	–	–
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	–	–	60–500	–
HNO_3	–	–	1–7	–
Бромфеноловий червоний	–	–	0,05–0,15	–
Сульфонал	–	–	0,005–0,01	–
$\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$	–	–	–	450
HBF_4	–	–	–	30
H_3BO_3	–	–	–	30
Густина струму, А/дм ²	1–6	0,5–11	2–40	10–40
Температура, °С	25–45	18–25	18–25	20–40
Швидкість осадження, мкм/хв	0,2–1,6	0,1–0,2	–	2–8

На аноді поряд з основною реакцією утворення Cu^{2+} можливо окиснення міді до одновалентних іонів, особливо при низьких густинах струму.

У розчині між іонами Cu^{2+} і Cu^+ існує рівновага за реакцією диспропорціювання



Накопичення іонів Cu^+ зрушує рівновагу цієї реакції праворуч, що призводить до появи в розчині металевої міді у вигляді дрібнодисперсного порошку. Електрофорезом частинки цього порошку переносяться до катоду і впроваджуються в катодний осад, що виявляється в появі темно-червоних плям на світло-рожевому покритті.

З метою уникнення накопичення Cu^+ необхідно співвідношення анодної і катодної поверхні підтримувати таким, щоб анодна густина струму складала не нижче 0,5 А/дм², а в розчині створювати умови, що сприяють окисненню одновалентної міді до двовалентної. Таке окиснення може відбуватися під дією

кисню повітря в кислому середовищі. Тому присутність вільної кислоти (H_2SO_4 або HBF_4) є обов'язковою (див. табл.4.5). Кислота сприяє також підвищенню електропровідності електроліту. У борфторидному електроліті крім HBF_4 присутня і борна кислота, яка необхідна для попередження утворення HF за рахунок гідролізу.

Електроліт № 1 простий у приготуванні й експлуатації. Перенапряга при виділенні міді складає не більш 50–60 мВ (рис. 4.3, крива 1), тому покриття осаджуються крупнокристалічними, матовими, але щільними. Електроліт можна використовувати для покриття деталей нескладної конфігурації. Для підвищення робочої густини струму понад 2 А/дм² необхідно застосовувати перемішування стиснутим повітрям і підігрівати розчин. Розсіювальна здатність і структура осадів при цьому погіршуються. Розчинність борфториду міді значно перевершує розчинність сульфату, тому його концентрацію в розчині і, як слідство, густину струму можна значно підвищити (табл. 4.5, електроліт № 3).

Висока продуктивність є основною його перевагою, проте значна агресивність обмежує поширення цього розчину на виробництві.

Обов'язковими умовами експлуатації електроліту № 4 є перемішування електроліту стисненим повітрям, безперервна фільтрація і застосування безшламових анодів марки МФ, що містять 0,03–0,06 % фосфору. Анодна густина струму 3 А/дм².

Електроліт № 2 забезпечує одержання блискучих покриттів. З цією метою до його складу додають блискоутворювач Лімеда Л-2а. Для ефективної дії блискоутворювача необхідно підтримувати концентрацію хлоридів у межах, вказаних в табл. 4.5. Обробку проводять при перемішуванні електроліту стиснутим повітрям, а також із застосуванням періодичної чи безперервної фільтрації.

Нітратний електроліт міднення (табл. 4.5, електроліт № 3) розроблено кафедрою технології електрохімічних виробництв Національного технічного університету «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Цей електроліт забезпечує високу швидкість осадження мідних покриттів завдяки великій розчинності нітрату міді, а також через наявність екзальтаційних ефектів, пов'язаних з міграційним масопереносом. Характерними властивостями мідних осадів є висока пластичність, мала внутрішня напруга. Це обумовлює доцільність використання цих розчинів для нарощування товстих шарів міді. Основними компонентами нітратних електролітів є

азотнокисла мідь та азотна кислота; в електроліт вводять також добавки іонів хлору та ПАР. Роль добавок полягає у подавленні побічного катодного процесу – відновлення іонів NO_3^- та покращенні структури осаду. Вихід за струмом складає 90–100 %.

Загальним недоліком всіх кислих електролітів міднення є неможливість безпосереднього нанесення покриття на електровід’ємну основу (сталь, цинкові та алюмінієві сплави) через утворення на їх поверхні внаслідок контактного обміну тонкого шару міді, який не має міцного зчеплення з основою. Вважаючи на це міднення деталей зі сталі, цинкових та алюмінієвих сплавів з кислих електролітів здійснюється після попереднього нанесення шару нікелю або міді з комплексного електроліту.

4.3.3 Комплексні електроліти міднення

З великої кількості запропонованих дослідниками комплексних електролітів міднення широке промислове використання знайшли ціанідні, пірофос-фатні, а також полілігандний електроліт на основі змішаних пірофосфатно-сульфосаліцилатних комплексів міді. Інші комплексні електроліти міднення в промисловості або не застосовуються взагалі, або використовуються обмежено. Це пояснюється такими причинами, як нестійкість в експлуатації, погіршення якості покриття при тривалому електролізі, наявність контактного обміну, участь лігандів у електродних реакціях, токсичність лігандів або продуктів їх перетворення, дефіцитність хімікатів та ін. Склади комплексних електролітів, що рекомендуються до застосування, наведені в табл. 4.6.

Ціанідні електроліти. Залежно від концентрації ліганду мідь зв’язується в міцні комплекси з двома або трьома координаційними групами:



Завдяки високій тривкості ціанідних комплексів ($K_{\text{н}}=10^{-24}$) потенціал міді в ціанідних розчинах зсувається в електронегативний бік на 0,9–1,2 В (рис.4.3, крива 3), що робить неможливим контактне витиснення міді на сталі та на

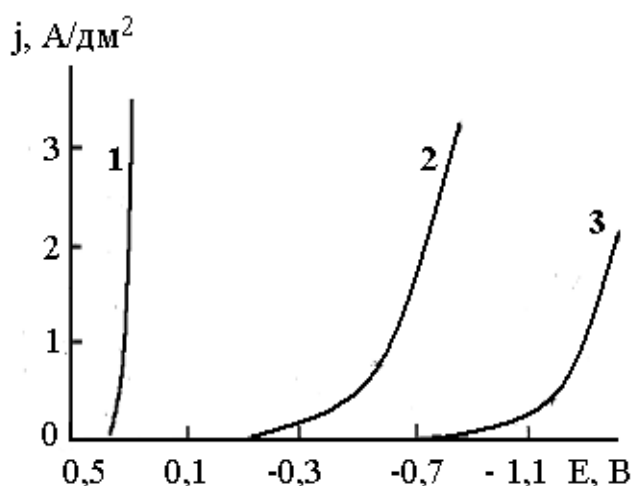


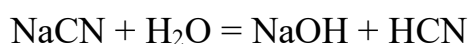
Рисунок 4.3 – Поляризаційні криві осадження міді з електролітів: 1 – сульфатний; 2 – пірофосфатний полілігандний; 3 – ціанідний

інших електровід'ємних основах.

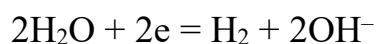
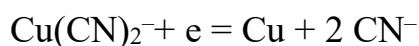
Таблиця 4.6 – Комплексні електроліти міднення і режими осадження покритть

Компоненти і режим електролізу	Номер електроліту і концентрація компонентів, г/дм ³				
	1	2	3	4	5
CuCN	50–70	20–30	40–60	–	–
NaCN (вільн)	10–25	5–10	10–15	–	–
NaOH	–	5–10	10–15	–	–
NH ₄ CNS	–	–	10–15	–	–
Na ₂ C ₄ H ₄ O ₆ ·2H ₂ O	–	–	3–10	–	–
MnSO ₄ ·5H ₂ O	–	–	0,03–0,05	–	–
CuSO ₄ ·5H ₂ O	–	–	–	70–90	60–90
K ₄ P ₂ O ₇	–	–	–	330–380	300–330
Сульфосалцилат натрію	–	–	–	–	25–35
Кислота лимонна або борна	–	–	–	15–25	–
Na ₂ SeO ₃	–	–	–	0,02–0,03	–
Густина струму, А/дм ²	1–5	0,3–2	1–3,5	0,8–3	0,5–2
Температура, °С	40–50	15–55	50–60	30–40	18–50
pH	10–11	–	10,7–12,8	8,3–8,7	8,2–8,9
Швидкість осадження, мкм/хв	0,3–0,9	0,1–0,15	0,3–0,7	0,17–0,66	0,11–0,42

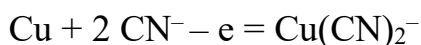
В ціанідних електролітах мідь знаходиться в одновалентному стані. Електрохімічний еквівалент для Cu(I) у 2 рази вищий, ніж для Cu(II), тобто при однаковій кількості витраченої електрики міді повинно виділитися вдвічі більше, ніж з кислого електроліту, але на практиці це не спостерігається, оскільки катодний вихід за струмом значно нижчий за 100 % і складає 60–70 %. Склади ціанідних електролітів наведені в табл. 4.6 (електроліти № 1–3). Окрім основних компонентів – CuCN (комплексоутворювач) та NaCN (ліганд) до складу електроліту входить луг (NaOH або KOH), який підвищує електропровідність та запобігає гідролізу ціанідних солей, небажаним продуктом якого є синильна кислота:



Процес ціанідного міднення супроводжується значною перенапругою та високою поляризацією, які зростають з підвищенням концентрації вільного ціаніду та зменшенням вмісту міді в розчині. За таких умов покращуються розсіювальна здатність та кристалічна структура осадів, але знижуються робочі густини струму та виходи за струмом. На катоді перебігають реакції:



Мідні аноди розчиняються з утворенням ціанідних комплексів



За відсутності в розчині вільного NaCN або при недостатній його концентрації анод переходить в пасивний стан, за яким стає можливим окиснення іонів CN^- з утворенням отруйного газу диціану.

Ціанідні електроліти нестійкі внаслідок реакції карбонізації, продуктом якої є утворення летючої й отруйної синильної кислоти і накопичення в розчині карбонату натрію, максимальна концентрація якого не повинна перевищувати 80 г/дм³. При накопиченні карбонатів понад вказану кількість якість покриття погіршується, вони стають більш поруватими, а катодний вихід за струмом зменшується.

З метою інтенсифікації процесу міднення застосовують перемішування. Для ціанідних електролітів використовують тільки механічне перемішування: коливання катодних штанг з деталями з частотою 20–30 коливань за хвилину. Перемішування стиснутим повітрям неприпустиме, тому що воно прискорює накопичення карбонатів.

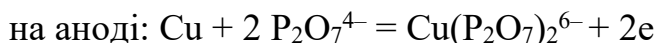
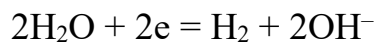
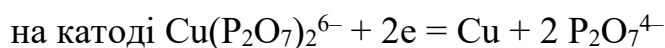
Одержання блискучих покриттів здійснюють в електроліті № 3. Роль добавок, що сприяють утворенню блиску, виконують сульфат марганцю й тартрат натрію. Крім того, тартрат натрію разом з роданідом амонію полегшують розчинення анода, оскільки вони теж утворюють з міддю комплексні сполуки. При густинах струму понад 2 А/дм² необхідно застосовувати реверсування струму зі співвідношенням часу катодного періоду T_k і анодного періоду T_a в секундах 10 : 1. В електроліті № 3 $T_k : T_a = (18-25) : (1-3)$ с, при цьому також необхідне перемішування електроліту коливанням катодних штанг до 30 кол/хв на 1 м довжини катодної штанги і фільтрація електроліту (періодична або безперервна).

Пірофосфатні електроліти. Основними компонентами пірофосфатних електролітів міднення є сульфат міді як комплексоутворювач та пірофосфат калію $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – постачальник іонів ліганду $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$. Більш дешевий пірофосфат натрію через меншу розчинність не дозволяє ввести необхідну кількість комплексоутворювача, що обумовлює низькі катодні густини струму. Приготовлені на пірофосфаті натрію електроліти потребують обов'язкового

підігріву, нестабільні в процесі експлуатації, а покриття за якістю значно поступаються осадам, отриманим з розчинів на основі пірофосфата калію.

Мідь з пірофосфатом може утворювати два види комплексних іонів: монопірофосфат $\text{CuP}_2\text{O}_7^{2-}$ або діпірофосфат $\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$. В пірофосфатних електролітах міднення переважає остання форма. Оскільки пірофосфатні комплекси за міцністю значно поступаються ціанідним, то різкого зсуву потенціалу в електронегативний бік не відбувається, і він залишається більш позитивним, ніж потенціал основи з електровід'ємних металів, а тому проблема контактного витіснення міді тільки за рахунок комплексоутворення, як це мало місце в ціанідних електролітах, не вирішується. Враховуючи це, завантаження деталей здійснюють під струмом.

Електродні реакції в пірофосфатному електроліті:



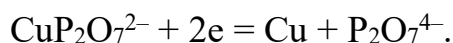
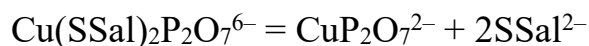
Діпірофосфатні комплекси міді в діапазоні рН = 8,3–8,7 найбільш стійкі, для підтримання якого в електроліт вводять буфер – борну або лимонну кислоту (табл.4.6, розчин № 4). Виділення міді з пірофосфатного розчину характеризується значною перенапругою, яка зростає з підвищенням концентрації ліганду. Для покращення експлуатаційних характеристик і якості мідних покриттів до складу електроліту вводять амонійні солі, іони гідрофосфату, сульфосаліцилат натрію та ін.

Полілігандний електроліт міднення. Більшість комплексних електролітів значно поступаються ціанідним за якістю покриттів та розсіювальною здатністю. Полілігандний електроліт (табл. 4.6, електроліт № 5), розроблений на кафедрі технічної електрохімії НТУ “ХПІ”, призначений для заміни ціанідних розчинів і в найбільшій мірі відповідає вимогам, що надаються до якості покриттів та стабільності процесу. На відміну від пірофосфатного полілігандний електроліт не потребує постійного коригування рН, він є стабільним при тривалій експлуатації. За якістю покриттів цей електроліт не поступається ціанідним електролітам.

До складу електроліту окрім сульфату міді та пірофосфату калію вводять додатковий ліганд – натрій сульфосаліциловокислий (SSalNa).

Мідь в полілігандному електроліті знаходиться у вигляді змішаних пірофосфатно-сульфосаліцилатних комплексів складу $\text{Cu}(\text{SSal})_2\text{P}_2\text{O}_7^{6-}$, які відрізняються від пірофосфатних більшою міцністю ($K_n = 10^{-15}$).

Механізм відновлення міді з полілігандного електроліту включає сповільнену хімічну стадію, яка передуює стадії розряду:



Таким чином, розряд змішаних комплексів міді характеризується ускладненнями двох стадій – хімічної та електрохімічної. Завдяки цьому катодна реакція супроводжується значною перенапругою і поляризованістю (рис. 4.3, крива 2), що забезпечує одержання дрібнокристалічних, рівномірних за товщиною покриттів. Групи сульфосаліцилату, які з'являються в прикатодному шарі внаслідок хімічної стадії, сприяють утворенню напівблискучих покриттів. До того ж вони мають буферні властивості та усувають підлужування безпосередньо в прикатодному просторі, тоді як борна та лимонна кислоти (буферні добавки в пірофосфатному монолігандному електроліті) підтримують постійне значення рН тільки в об'ємі розчину і до поверхні катода можуть потрапити лише в результаті дифузії, тому їх дія менш ефективна. Наявність додаткового ліганду поліпшує також розчинення мідних анодів.

Полілігандний і пірофосфатний електроліти можуть бути використані як у стаціонарних ваннах, так і в обертальних установках. Осадження покриттів проводять при перемішуванні електроліту стисненим повітрям або коливанням катодних штанг. Фільтрація передбачається періодична або безперервна. Для забезпечення зчеплення покриття з основою завантаження деталей здійснюють під струмом при робочій густині струму.

4.3.4. Хімічне міднення і металізація діелектриків

Хімічне міднення посідає одне з перших місць серед металевих покриттів, які наносять способом хімічного відновлення. Найбільше практичне використання хімічне міднення знайшло у виробництві друкованих плат при металізації наскрізних отворів для створення міжшарових металевих переходів. Хімічне міднення використовують також при металізації пластмас для створення струмопровідного шару, на який потім осаджують електрохімічні покриття. Металізація помітно покращує зовнішній вигляд виробів і запобігає

старінню пластмаси. Це дозволяє в ряді випадків замінити металеві деталі металізованими пластмасовими, за рахунок чого зменшується вага і собівартість виробів. Металізація пластмас широко використовується у виробництві електронних і побутових приладів, деталей автомобілів, велосипедів, сантехніки та багатьох інших товарів широкого вжитку.

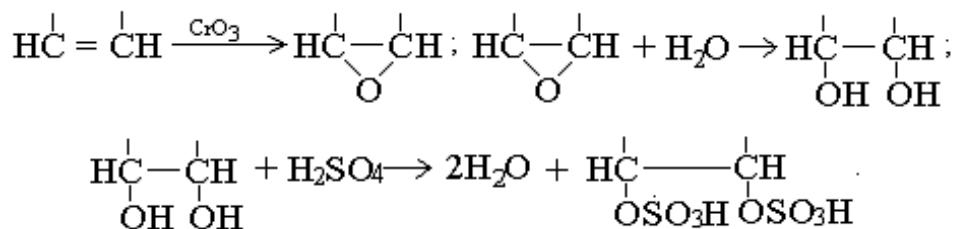
Хімічна металізація – метод нанесення поверхневого шару металу шляхом хімічного відновлення іонів металу на твердій поверхні, що характеризується каталітичними властивостями до цієї реакції. До складу таких розчинів повинні входити сполуки металу покриття і відновник, який не здатний реагувати з іонами металу в об'ємі розчину, а взаємодіє з ним тільки на каталітично активній поверхні діелектрика.

Метод хімічної металізації має цілий ряд недоліків і економічно менш вигідний, ніж гальванічна металізація. При хімічному методі розчини використовують для одноразової обробки деталей або з декількома коригуваннями і містять дорогі хімікати, швидкість процесу невисока і постійно зменшується при експлуатації; існують високі вимоги до матеріалу ванн, на стінках яких би не проходив процес саморозпаду розчину. Розчини для хімічної металізації недостатньо стабільні, процес металізації супроводжується об'ємним саморозпадом або осадженням металу на неактивованій поверхні. Одержані хімічною металізацією покриття мають слабе зчеплення з підкладкою і невисоку якість при значних товщинах. Незважаючи на ці недоліки, хімічну металізацію широко використовують для нанесення покриттів на пластмаси, на окремі ділянки діелектричних основ після їх активації. Процес хімічної металізації дозволяє рівномірно наносити метал на поверхню деталей складного профілю, чого не можна зробити за допомогою гальванічного методу.

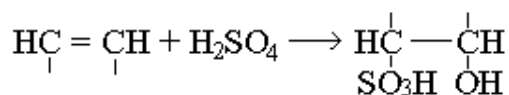
У виробництві друкованих плат для створення провідників, міжшарових металізованих переходів користуються методом хімічної металізації міддю. Переважне використання хімічно осадженої міді в технології виготовлення друкованих плат і при металізації полімерів обумовлено тим, що мідь відрізняється від інших металів більшою еластичністю, і її нанесення здійснюється при кімнатній температурі з використанням недорогого відновника. Мідь завдяки своїй високій пластичності сприяє узгодженню коефіцієнтів теплового розширення підкладки і металічного покриття. Всі процеси хімічної металізації відносяться до гетерогенних електрокаталітичних процесів, що дозволяє обмежити процес тільки локально активованою

поверхнею, усуваючи при цьому його об'ємне проходження або осадження металу на неактивованих ділянках. Всім процесам хімічної металізації властивий електрохімічний механізм, коли перебіг процесу обумовлений виникненням на поверхні безлічі мікрогальванопар з просторово розділеними катодними ділянками відновлення металу і анодними ділянками окиснення відновника. Такі гальванопари будуть діяти тільки за наявності в основи електронної провідності, що дозволить здійснити через неї міграцію електронів від анодних ділянок гальванопар до катодних. Активація поверхні діелектрика будь-яким методом зводиться до нанесення на нього мікрочастинок каталітично активних металів, які утворюються безпосередньо в ході активації, а також при відновленні раніш осадженого гідроксиду (оксиду) вже в розчині хімічної металізації. Міцність зчеплення мікрочастинок металу (каталізатора) з основою досягається спеціальною обробкою діелектрика (пластмас типу АВС, УМП), в результаті якої поверхня стає шершавою, гідрофільною. Необхідну шершавість і гідрофільність поверхні пластмас досягають обробкою їх в розчинах, які містять іони шестивалентного хрому (наприклад, хромова кислота або біхромат натрію $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і сульфатна кислота), концентровану сульфатну кислоту з добавкою фосфорної кислоти, в розчинах з перманганатом калію, а також плазмовою обробкою.

Механізм процесу модифікування можна подати таким чином. При обробці пластмас сульфатною кислотою в присутності окиснювачів відбувається руйнування зв'язків у шарі полімеру з приєднанням до нього інших іонів або груп, наприклад гідроксильних або сульфогруп, що легко заміщуються за іонообмінною реакцією послідовно іншими групами і благородним металом. Цей процес можна описати реакціями типу

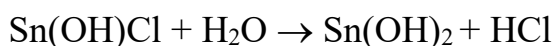


При цьому можливе і пряме приєднання сульфатної кислоти до ланцюга полімеру

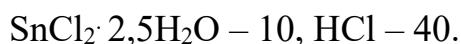


Для надання поверхні діелектрика здатності до металізації необхідно провести дві спеціальні підготовчі операції – сенсibilізацію і активацію.

Сенсibilізація – створення на поверхні діелектрика плівки, яка надає поверхні чутливості до проходження хімічних реакцій. Роль такої плівки при найбільш розповсюдженій паладієвій активації виконують іони двовалентного олова, які є відновниками іонів паладію. Оброблену в розчині двохлористого олова плату промивають у воді, при цьому відбувається гідроліз солі за реакціями:

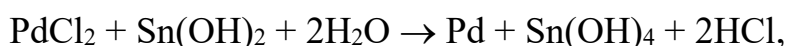


Продукти гідролізу адсорбуються на поверхні окремими точками діаметром біля 10 нм, покриваючи рівномірно всю поверхню діелектрика з інтервалом між ними в 10–20 нм. Тільки продукти гідролізу двохлористого олова мають сильні відновні властивості. В технологічному розчині не повинно бути гідролізованого двохлористого олова, для чого його приготують розчиненням наважки двохлористого олова в концентрованій хлоридній кислоті, а потім розбавляють підкисленою водою. Найчастіше використовують розчин, що містить (г/дм³):



Збільшення концентрації олова в розчині сенсibilізації може бути причиною недостатньої адгезії хімічно осадженої міді. З метою підвищення стабільності розчину сенсibilізації запропоновано до його складу вводити додатково диетилдітіосечовину.

Після сенсibilізації поверхні проводиться її обробка розчинами солей благородних металів – активація. Благородні метали легко відновлюються, не пасивуються і є хорошими провідниками. Найчастіше для цього використовують солі паладію. Іони паладію під дією гідролізованого двовалентного олова відновлюються до металевого стану, надаючи діелектрику здатності до металізації. На діелектрику відбувається реакція:



Паладій є класичним вбирачем гідрогену, що виділяється в процесі хімічної металізації, утворюючи гідриди паладію.

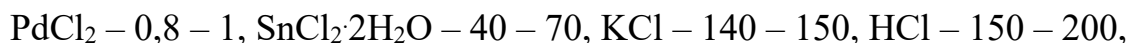
На активованій поверхні діелектрика відбувається утворення кластерів з паладію, які є доменами об'єднань частинок як коротко існуючих форм стану матерії, що визначають природу каталітичного процесу. В каталізі кластери треба розглядати як проміжні сполуки комплексної форми, що мають надлишок енергії. Відновник та окисник, які адсорбуються на кластерах, прагнуть погасити цю енергію, але при цьому відбувається значне зниження їх енергії активації, що спричиняє гетерогенну каталітичну реакцію



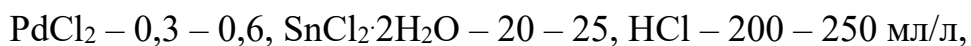
Хімічні потенціали кластерів різняться між собою, що спонукає відновлені атоми переміщатись у бік вирівнювання потенціалів. Розміри кластерів поступово збільшуються і перетворюються в кристали. Разом з цим виникають нові центри кристалізації і число кластерів збільшується. Ріст одних кристалів та утворення нових приводить до зменшення відстані між ними, відбувається зіткнення кристалів, і вони починають зрощуватись, утворюючи суцільний шар на поверхні діелектрика. Зв'язок частинок паладію з поверхнею виробу визначається їх впровадженням в пори діелектрика, а також утворенням ковалентних зв'язків між металом і хімічними структурами, що виникли в процесі обробки поверхні. Ефективність активації в значній мірі залежить від кількості паладію на поверхні діелектрика. Його повинно бути не менше 10^{-6} кг/см².

Стандартний розчин для активації містить PdCl_2 – 0,25–1,0 г/л; HCl (густиною 1,19) – 2 – 3 мл/л.

З метою удосконалення процесу підготовки діелектрика перед операцією хімічного міднення і усунення контактного виділення паладію на торцях перехідних отворів багат шарових друкованих плат запропонований метод прямої активації через обробку заготовок плат в суміщеному розчині, в якому одночасно знаходяться іони паладію, його комплексні солі, солі олова. В промисловості використовують розчин такого складу (г/дм³):



а також розчин з меншою концентрацією паладію (г/л):



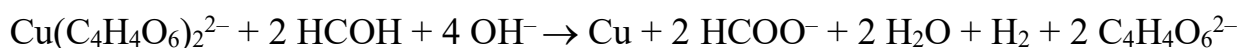
$\text{NaCl} - 100 - 140$, спирт етиловий – 10 мл/л, вода дистильована – до 1000 мл.

Рекомендуються також розчини з іншою концентрацією компонентів.

Додаткова обробка після активації в розчині “прискорювача” призводить до повного відновлення паладію і видалення з поверхні діелектрика іонів олова. Як “прискорювач” використовують розчин 10 % сульфатної кислоти, але частіше розчин гідроксиду натрію концентрацією 20–35 г/л. При обробці заготовок в такому розчині іони олова, що знаходяться на їх поверхні, утворюють добре розчинні станати і станіти.

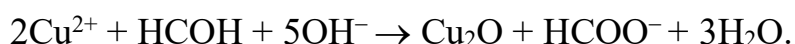
Розчини хімічного міднення. Основними компонентами розчинів хімічного міднення є сіль міді і відновник – формальдегід. Формальдегід є єдиним відновником, що відновлює мідь при кімнатній температурі. Окиснювально-відновний потенціал формальдегіду в значній мірі залежить від рН середовища. Так, при рН = 10 потенціал має значення + 0,71 В, при рН = 11 – дорівнює + 0,8 В, при рН = 12 – становить +0,89 В, а при рН = 13 досягає +0,98 В. При невисоких значеннях потенціалу процес відновлення проходить повільно, а при високих – надто бурхливо, і розчин має дуже низьку стабільність. При переході від рН = 13 до 12 швидкість осадження міді зменшується вдвічі, а при рН = 11 поверхня, яка покривається міддю, пасивується. Необхідні значення рН розчину забезпечуються введенням до його складу лугу – NaOH. Найкращі умови відновлення міді спостерігаються в межах рН = 12...13. Але при таких значеннях рН мідь утворює важкорозчинну сполуку – гідроксид міді $\text{Cu}(\text{OH})_2$, показник добутку розчинності якого дорівнює 19. Запобігти випадінню міді в осад можна зв'язуванням її в комплекси, причому міцність комплексів повинна бути такою, щоб концентрація вільних іонів Cu^{2+} не перевищувала 10^{-15} моль/л при рН = 12 і 10^{-17} моль/л при рН = 13. Таким вимогам відповідають три ліганди: тартрат, трилон Б і гліцерин. Промислове застосування отримали тартратні і трилонатні розчини.

Процес хімічного міднення зводиться до відновлення міді формальдегідом з тартратного (або трилонатного) комплексу за реакцією



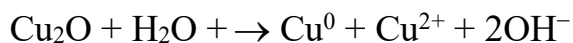
Наведена реакція є автокаталітичною, тобто вона прискорюється металеву міддю, яка утворилася внаслідок хімічного відновлення.

Одночасно може відбуватись поява в розчині одновалентної міді в результаті неповного відновлення іонів двовалентної міді:



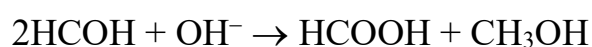
Одновалентна мідь в основному знаходиться в розчині у вигляді тонкої суспензії Cu_2O . В свою чергу Cu_2O здатний до диспропорціювання (внутрішнє окиснення – відновлення), де один з іонів одновалентної міді віддає електрон іншому, в результаті чого утворюються іон двовалентної міді та атом міді.

Сумарний процес диспропорціювання описується рівнянням



Частинки металевої міді являють собою каталітичну поверхню для відновлення міді в об'ємі електроліту.

Відомо, що формальдегід в лужному середовищі легко розкладається за реакцією Канніцаро



Це призводить до зниження концентрації відновника.

Для зменшення швидкості проходження реакції Канніцаро, для пасивації суспендованих частинок міді в розчині міднення вводять деякі речовини, що адсорбуються на частинках міді і блокують їх поверхню. З цією метою рекомендується використовувати різні сполуки, такі як ефіри целюлози, ПВС, желатин, поліаміди та ін. Концентрація їх в розчині може бути дуже незначною.

Для зв'язування одновалентної міді в комплекси запропоновані різноманітні ліганди, які сприяють утворенню координаційних зв'язків іонів міді з галоїдами, азотом, сіркою. Наприклад в розчин хімічного міднення досить додати близько 0,01 % NaJ .

З азотовмісних лігандів використовують ціаніди, а також фенантролін і його похідні. Всі вони використовуються в дуже малих концентраціях 0,001–0,02 моль/л. Більш високі концентрації призводять до погіршення зовнішнього вигляду покриття або до значного зниження швидкості осадження. Із сірковмісних лігандів використовують неорганічні сполуки: тіосульфати, сульфіді, полісульфіді, які також зв'язують одновалентну мідь. Дослідженнями було перевірено вплив на стійкість розчинів хімічного міднення найбільш вживаних в гальванічній практиці добавок тіосечовини і тіосульфату натрію. Найбільш стійкий стабілізуючий ефект показала добавка тіосульфату натрію, присутність якого в розчині приводить до зміни кінетики виділення водню. При цьому було встановлено, що оптимальна концентрація повинна складати 1–2 мг/л. Добавка більшої кількості призводить до повного припинення процесу.

Проблема суттєвого підвищення стабільності роботи розчинів хімічного міднення залишається актуальною до цього часу. Додавання карбонатів і аміаку як додаткових лігандів підвищує стабільність розчинів. У цьому ж напрямку діють невеликі концентрації стабілізаторів: тіокарбаміду, діетилдітіокарбаміду, тіосульфату натрію та ін. До складу розчинів хімічного міднення входять також змочувачі: “Прогрес”, лаурілсульфат натрію та ін., які знижують поверхневий натяг, полегшуючи тим самим утворення покриття зчепленого з поверхнею діелектрика, та сприяють видаленню пухирків водню.

Важливою проблемою в технології хімічного міднення є підвищення швидкості осадження міді. Деякі автори рекомендують з цією метою вводити в розчин полімер у колоїдній формі і комплексон, який містить аміногрупу. Рекомендовані такі полімери як ефіри целюлози, полівініловий спирт, пептон, поліамід та ін. Як комплексон вводять диетаногліцин, тригідроксіетиламін тощо.

Для підвищення швидкості осадження мідних покриттів і зменшення чутливості розчину до зміни концентрації компонентів і температури додають феріціаніди і фероціаніди лужних і лужноземельних металів. Додатки, що рекомендуються в патентній літературі для збільшення швидкості хімічного осадження мідних покриттів, є досить складними за хімічним складом, дефіцитними і дорогими, що стримує їх промислове застосування.

Якість і швидкість процесу хімічного міднення значно збільшуються і покращуються при застосуванні ультразвуку, одержаного установкою магніострикційних перетворювачів у ванні хімічного міднення. Ультразвукове поле збуджує в рідині потужні коливання, в результаті яких в ній виникає явище кавітації. В розчині проходять періодичні стиснення і розрядження, які слідують одне за одним з ультразвуковою частотою.

В період розрядження виникають розриви рідини з утворенням порожнин (бульбашок), що заповнюються парою рідини і розчиненими в ній газами.

При стисненні відбувається закривання порожнин, яке супроводжується ударами, через які виникає місцевий тиск значної сили. Таким чином, під впливом ультразвукового поля виникають гідравлічні удари, які вилучають з пор і зазорів деталей бульбашки водню, що утворюється разом з відновленням міді, і сприяють осадженню металу в цих місцях. Для даного процесу необхідно використовувати ультразвукове поле низької частоти, яке викликає сильну кавітацію при меншій інтенсивності поля.

На теперішній час розроблена велика кількість розчинів для хімічного міднення, але промислове використання знайшли лише деякі з них. Найчастіше використовують розчини, склади яких наведені в табл. 4.7.

Таблиця 4.7 – Склади розчинів і режими хімічного міднення

Компоненти і режим роботи	Варіанти розчинів і концентрації компонентів, г/дм ³		
	1	2	3
Мідь сульфатна $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10–15	25–35	25–35
Сегнетова сіль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	50–60	150–190	–
Трилон Б	–	–	25–30
Гідрооксид натрію	10–15	40–60	12–15
Натрій вуглекислий Na_2CO_3	2–3	25–35	–
Формальдегід (40%– й), мл/л	15–20	20–25	20–30
Тіосульфат натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,0005–0,001	0,002–0,003	–
Нікелю хлорид $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2–3	4–6	–
Роданід калію KCNS	–	–	0,01–0,08
Миючий засіб “Прогрес”	–	0,5–1	–
Щільність завантаження, дм ² /дм ³	1–2,5	1–2,5	1–2,5
Швидкість осадження, мкм/год	0,8–1	2–4	1–2
Температура, °С	20–30	20–30	20–30
pH	11,5–12,5	12,5–12,8	12,6–12,8

У розчинах 1 і 2 (табл. 4.7) як ліганд використовується тартрат- іон, який вводиться у вигляді сегнетової солі $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. З тартратом Cu(II) утворює міцні комплекси ($K_n = 10^{-19}$), до складу яких входять дві групи ліганду. Концентрація вільних іонів міді в розчині не перевищує гранично допустиму, вище якої утворюється осад гідроксиду міді. Малоконцентрований розчин (табл.4.7, розчин 1) відрізняється стабільністю, припускає неодноразове коригування, тоді як концентрований розчин (табл.4.7, розчин 2) менш стійкий при експлуатації, проте характеризується більшою швидкістю утворення мідного покриття. Трилонатний розчин (табл. 4.7, розчин 3) містить комплекси міді з дінатрієвою сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон Б).

Мідь і трилон Б в комплексі знаходяться у співвідношенні 1:1, тому незначного надлишку ліганду достатньо для стійкості розчину. Трилонатні комплекси міді міцніші за тартратні ($K_n = 10^{-21}$), це позитивно відбивається на стабільності розчину. Трилонатні розчини припускають багаторазове коригування. Встановлено, що на відновлення 1 г міді витрачається 3,85 г

сульфату міді, 1,22 г формальдегіду, 0,94 г трилону Б. Під час роботи рН розчину знижується.

Розчин після чотирьох завантажень коригують формальдегідом і їдким натром, а після восьми завантажень – сульфатом міді і трилоном Б.

Цінні компоненти з відпрацьованих розчинів хімічного міднення вилучають і повертають у виробництво. Це здійснюється таким чином: значення рН тартратних розчинів доводять до 3,8–4,3, а трилонатних – до рН = 0,5–2,5, за яких з тартратних розчинів випадає осад тартрату міді, а з трилонатних – кристали етилендіамінтетраоцтової кислоти.

З метою вилучення з технологічного процесу коштовного металу паладію розроблено методи безпаладієвої металізації – термохімічний та ін. Процес проводять у розчині, що містить (г/л): кальцій фосфорнуватистокислий – 130–170, мідь сульфатна п'ятиводна – 200–250, гіпофосфат амонію – 6–10, аміак (25 %) – 200–300 мл/л.

4.4. Нікелювання

4.4.1. Область застосування

Нікель – сріблисто-білий метал, ковкий і пластичний, добре полірується до дзеркального блиску. Нікель є тугоплавким металом ($t_{пл} = 1452\text{ }^{\circ}\text{C}$) і відрізняється високою твердістю, тому нікелеві покриття можуть використовуватися як зносостійкі. Нікель належить до магнітних матеріалів.

В атмосферних умовах нікель вкривається прозорою оксидною плівкою, яка пасивує його поверхню, не погіршуючи зовнішнього вигляду. Це обумовлює використання нікелевих покриттів як захисно-декоративних. Проте слід мати на увазі, що в присутності в повітрі сполук сірки нікелеві покриття швидко тьмяніють. Нікель виявляє високу стійкість в лугах, але розчиняється в азотній, а при нагріванні – в сульфатній кислотах.

Стандартний потенціал нікелю $E_0 = -0,25\text{ В}$, тому щодо сталеві основи нікелеве покриття є катодним за характером захисту, тобто захищає основу від корозійного руйнування тільки за відсутності в покритті пор. Одношарове нікелеве покриття стає практично безпоруватим при товщині 25–30 мкм. Для економії нікелю зменшують товщину його шару за рахунок нанесення підшару міді або застосовують багатшарові нікелеві покриття.

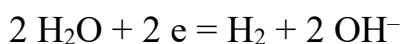
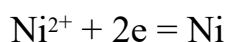
Нікелеві електролітичні покриття знайшли широке застосування в різних галузях промисловості як захисно-декоративні (особливо, якщо на них

нанесено тонкий шар хромового покриття), зносостійкі та корозійностійкі для захисту хімічного обладнання, яке працює в агресивних середовищах (наприклад, в лужних), для захисту медичного інструменту та ін. Значне місце посідають також процеси хімічного нікелювання.

4.4.2. Електроліти нікелювання

Для нанесення нікелевих покриттів використовують сульфатні, сульфаматні, борфторидні, оцтові, пірофосфатні та інші електроліти. Нікель за величиною перенапруги виділення з простих гідратованих іонів знаходиться в третій групі (разом з кобальтом і залізом). Метали третьої групи розряджаються на катоді зі значною перенапругою, тому для електроосадження нікелевих покриттів головним чином застосовують прості (кислі) електроліти. Найбільше поширення у виробничій практиці отримали електроліти на основі сульфату і сульфамату нікелю.

Катодна реакція відновлення іонів Ni^{2+} супроводжується виділенням водню:



Оскільки перенапруга водню на нікелі є невеликою, для зменшення швидкості побічної реакції вдаються до підвищення рН електроліту до таких значень, за яких ще не відбувається утворення гідроксиду нікелю в об'ємі розчину. При цьому треба враховувати, що в результаті перебігу побічної реакції рН біля катоду має більше значення, ніж в об'ємі електроліту. Це призводить до утворення гідроксиду нікелю, який включається в катодний осад, погіршуючи його якість. Тому значення рН в електролітах нікелювання треба підтримувати в суворих межах від 4,0 до 5,5. При більш низьких значеннях рН збільшується кількість водню, що виділяється, внаслідок чого покриття стають поруватими (водневий пітинг). Якщо рН перевищує верхню межу, нікелеві покриття темніють і стають шорсткуватими. Для підтримки рН у заданому інтервалі в електроліти нікелювання обов'язково вводять буферну добавку, частіше за все борну кислоту. Значення рН для кожного електроліту встановлюють, виходячи з вибраної температури та густини струму.

Для запобігання появи на покриттях пітингу застосовують антипітингові добавки, наприклад НІА-1 у кількості 0,5–2 г/дм³.

Нікелеві аноди при розчиненні схильні до пасивації. Нормальний хід анодного процесу забезпечується при додаванні до складу електроліту іонів-активаторів, таких як хлорид-іони (в деяких випадках використовують фторид-іони). Роль депасиватора (хлориду) при анодному розчиненні нікелю видно з даних, наведених на рис. 4.4. Розчиненню нікелевих анодів сприяє введення депасиваторів не тільки в електроліт, але й до складу аноду. В промисловості добре зарекомендували себе нікелеві аноди з добавкою 0,002–0,01% сірки (НПАН).

Склади розчинів, що використовують у гальванічному виробництві, наведені в табл. 4.8.

Сульфатний електроліт. В 1913 р. П.Уоттс отримав нікелеві покриття задовільної якості з електроліту, який містив сульфат і хлорид нікелю з добавкою борної кислоти. По суті, запропонований ним електроліт є основою більшості сучасних сульфатних електролітів нікелювання.

Концентрація основного компонента – сульфату нікелю звичайно становить від 200 до 250 г/дм³. При такій концентрації сульфата нікелю необхідності в електропровідній добавці немає, але, якщо вона нижча за вказану, то до розчину додають сульфат магнію (50 г/дм³) або натрію (60–80 г/дм³). Нікелеві покриття з сульфатного електроліту осаджуються дрібнокристалевими, але матовими (табл. 4.8, електроліт № 1).

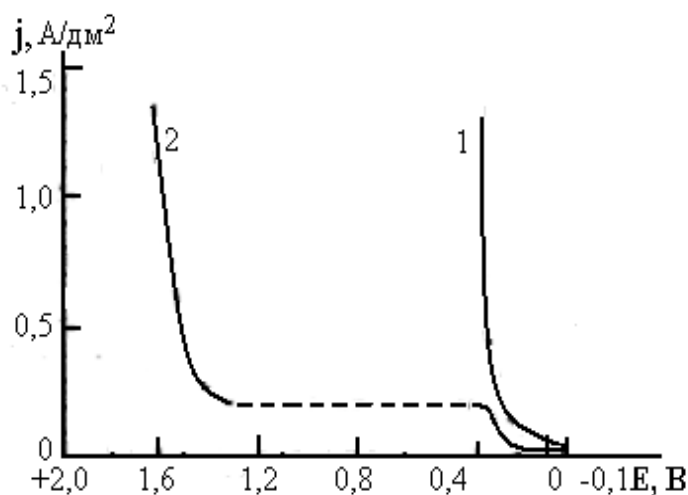


Рисунок 4.4 – Криві анодної поляризації в нікелевих електролітах: 1 – з добавкою хлоридів; 2 – без хлорид-іонів

Таблиця 4.8 – Склади електролітів нікелювання і режими осадження

Компоненти і режим електролізу	Номер електроліту і концентрація компонентів, г/дм ³					
	1	2	3	4	5	6
NiSO ₄ ·7H ₂ O	80–320	–	230–320	250–300	230–320	280–320
NaCl	7–20	–	–	10–15	–	–
H ₃ BO ₃	25–40	25–40	25–40	25–40	25–40	30–40
Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O	–	300–400	–	–	–	–
NiCl ₂ ·6H ₂ O	–	12–15	40–60	–	40–60	30–60

Лаурилсульфат натрію	–	0,2 – 0,3	–	–	–	–
Аеросил А390	–	–	–	–	–	2
Сахарин	–	0,5–1,5	–	–	0,8–2,0	1,5 – 2,5
Формалін	–	–	0,7–1,2	0,5–1,2	–	–
1,4- бутиндіол	–	–	–	0,2–0,5	–	0,02– 0,03
Каолін	–	–	–	–	–	1 – 20
Хлорамін Б	–	–	–	2,0–2,5	–	–
п-амінобензол-сульфамід	–	–	–	–	0,18–0,25	–
Блискоутворювач НИБ-3 (20 %)	–	–	–	–	–	6–10
Блискоутворювач НИБ-12 (100 %)	–	–	–	–	–	0,003–0,015
Густина, А/дм ²	0,5–3,5	5–12	2–7*	2,5–3,5*	2–7*	2–7*
Температура, °С	20–55	20–60	45–55	40–50	50–60	50–60
рН	5,2–5,8	3,0–4,2	4–5	4,5–5,5	4–5	3–5
Вихід за струмом, %	92–98	95–98	92–92	92–98	92–98	90–95

* При обробці в обертальних установках густина струму 0,8–1,2 А/дм²

Для одержання блискучих осадів до складу електролітів вводять композиції ПАР, які включають вирівнювальні добавки, добавки, що утворюють блиск (блискоутворювачі), і антипітингові. Блискоутворювачі для ванн нікелювання можна поділити на дві групи: слабкі й сильні. Слабкі блискоутворювачі забезпечують осадження блискучих покриттів тільки на полірованій основі, причому блиск покриття зворотно-пропорційний їх товщині. До таких блискоутворювачів належать сахарин, хлорамін Б та ін. Ці добавки майже не включаються в покриття, а тому слабо впливають на його механічні властивості. Більш того, добавка сахарину сприяє зниженню внутрішньої напруги покриття. Сильні блискоутворювачі: 1,4-бутиндіол, кумарин та інші зумовлюють формування блискучих покриттів не тільки на полірованій, але й на матовій основі.

Добавки цієї групи вводять в електроліт в невеликій кількості, вони частково включаються в склад катодного осаду, надаючи покриттям крихкість. Часто в електроліти вводять одночасно блискоутворювачі обох груп, а також вирівнювальні та антипітингові добавки. Вирівнювальна дія добавок полягає в зменшенні мікроспорсткості поверхні металу. Антипітингові добавки зменшують поверхневий натяг на межі електрод/розчин, завдяки чому полегшується видалення з поверхні катоду пухирців водню. До таких добавок

належать миючий засіб “Прогрес” (0,5–1,0 г/дм³), лаурилсульфат натрію (0,1–0,5 г/дм³), сульфірол-8 (0,2–0,8 г/дм³), НІА-1 (0,5–2 мл/дм³).

Для одержання дзеркального блиску покрить необхідна присутність в електроліті композиції ПАР на основі 1,4-бутиндіолу (електроліти № 4, 6).

З метою зниження витрат 1,4-бутиндіолу запропоновано вводити в розчин блискоутворювачі НІБ-12 (електроліт №6). Через відсутність останнього можна використовувати НІБ-11 (0,04–0,06 г/дм³) або виключити обидві добавки, збільшивши кількість 1,4-бутиндіолу до 0,12–0,3 г/дм³. Допускається одночасне застосування фталіміду в кількості 0,08–0,12 г/дм³.

При осадженні блискучих нікелевих покрить рекомендується застосування інтенсивного перемішування очищеним стисненим повітрям.

Електроліти нікелювання чутливі до забруднення як механічними частинками, так і сторонніми іонами. Механічні частинки погіршують структуру покрить. Присутність іонів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} призводить до появи темних плям і розтріскування осадів. Потрапляння в розчин NO_3^- -іонів викликає почорніння покрить. Для усунення шкідливої дії домішок електроліт слід фільтрувати безперервно або періодично, а також застосовувати селективне очищення, що являє собою пророблювання електроліту електричним струмом густиною 0,2–0,4 А/дм² до отримання якісних покрить з використанням нікелевих анодів і сталевих гофрованих катодів з великою поверхнею.

Значне зниження якості нікелевих покрить і утворення пітингу спостерігається при забрудненні електролітів навіть невеликою концентрацією деяких органічних сполук. Причиною появи шкідливих органічних домішок є залишки на поверхні деталей полірувальних паст, абразиву з клеєм та інших забруднень.

Ефективним способом вилучення шкідливих домішок органічного походження є обробка електроліту активованим вугіллям з розрахунку 1,2–2,4 г/дм³ при температурі 65 °С. Для кращої очистки рекомендують вводити пероксид водню в кількості, достатній для окиснення домішок. Після перемішування розчину з вугіллям протягом декількох годин і фільтрації одержують прозорий електроліт, який не містить органічних забруднень.

Сульфаматний електроліт. З метою інтенсифікації процесу нікелювання використовують сульфаматні електроліти (табл.4.8, розчин №2). Основним компонентом сульфаматного електроліту є сульфамат нікелю $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$, який відрізняється високою розчинністю, що дозволяє підвищити

його концентрацію в розчині до 450–550 г/дм³. До складу електроліту також входять хлорид нікелю (депасиватор анодного процесу) та борна кислота (буфер). Сульфаматні електроліти застосовують головним чином в гальванопластиці, коли необхідно нарощувати шари нікелю значної товщини – 3–4 мм і більше. Осади нікелю з цього електроліту мають хорошу пластичність, добре витримують деформаційні напруги при експлуатації виробів, характеризуються низькими внутрішніми напругами. Як блискоутворювач в сульфаматних електролітах частіше використовують сахарин, бо він не викликає підвищення внутрішньої напруги, а навпаки – сприяє її зменшенню. Оскільки сульфаматні електроліти працюють за підвищених густин струму, рН цих електролітів, щоб уникнути залуження прикатодного шару, має нижчі значення (рН = 3,8–4,2), ніж сульфатних. Враховуючи це, для запобігання утворенню пітингу до електроліту додають речовини, які зменшують поверхневий натяг: препарат “Прогрес” або лаурилсульфат натрію. Сульфаматні електроліти дуже чутливі до забруднень іонами таких металів, як залізо, мідь, цинк, свинець, алюміній. Не допускається потрапляння в електроліт нітрат-іонів. Осадження нікелю з цих електролітів здійснюється за підвищених температур та перемішуванні. Треба пам’ятати, що температура сульфаматних електролітів не повинна перевищувати 50–55 °С, оскільки за більш високих температур відбувається гідроліз сульфамат-іонів з утворенням сульфат-іонів, що значно погіршує роботу електроліту та якість покриття.

4.4.3. Багатошарові нікелеві покриття

Багатошарові нікелеві покриття відрізняються більш високими захисними властивостями в порівнянні з одношаровими. Це пояснюється, по-перше, їх меншою поруватістю внаслідок перекривання пор, а по-друге, електрохімічною взаємодією окремих шарів нікелю. Багатошарові покриття призначені також для зниження внутрішніх напруг нікелевих покриттів, утворення мікропор у завершальному прошарку хромового покриття. Сюди відносять такі покриття: “бі-нікель”, “три-нікель”, “нікель-сил” та ін. Покриття “бі-нікель” складається з двох шарів. Нижній шар (товщиною до 70 % від загальної товщини) повинний бути з низькими внутрішніми напругами і бажано напівблискучий. Верхній шар містить сірку (0,08–0,1 %) за рахунок включень ПАР у покриття. Цей шар нікелю – блискучий, але більш крихкий, тому він повинен мати меншу товщину. Потенціал верхнього шару в порівнянні з потенціалом нижнього має більш електровід’ємне значення, тому верхній шар

анодно захищає нижній від корозії. Для осадження нижнього шару нікелю використовують електроліт № 3, а верхнього – електроліт № 4 (табл. 4.8).

У покритті “три-нікель” прошарок, що містить сірку, розташовується між нижнім і верхнім шарами. При перебігу корозійного процесу цей прошарок є анодом стосовно двох інших. Продукти його розчинення заповнюють пори нижнього і верхнього шарів, тим самим усуваючи поруватість нікелевого покриття в цілому, що дуже важливо, оскільки нікелеве покриття є катодним стосовно сталевій основі. Нижній і верхній шари покриття осаджуються з тих же розчинів, що і при одержанні покриття “бі-нікель”, а середній шар – з електроліту № 5 (табл. 4.8), який містить добавку *n*-амінобензолсульфамід. Завдяки цій добавці вміст сірки в середньому шарі складає 0,1–0,2 %. Товщина проміжного шару нікелю не повинна перевищувати 3 мкм, бо він дуже напружений і зі збільшенням товщини розтріскується.

Покриття “нікель-сил” належить до покриттів з наповнювачем, тобто до композиційних, які отримують співосадженням з нікелем високодисперсних неметалевих часток, наприклад каоліну, аеросилу та інших, які захоплюються нікелевим покриттям і таким чином включаються до його складу (до 10 %). Присутність у прошарку нікелю наповнювача – діелектрика сприяє утворенню мікропор у покритті при наступному хромуванні: хромове покриття осаджується поруватим, у вигляді сітки. Це призводить до збільшення площі поверхні нікелю в порах хромового покриття і, як результат, до зниження густини корозійного струму, тобто поліпшує захисні властивості багат шарового покриття. Для отримання покриття нікель-сил до складу електроліту додають високодисперсні порошки (табл.4.8, електроліт № 6), електроліт інтенсивно перемішують очищеним стисненим повітрям. Покриття нікель-сил осаджується поверх шару блискучого нікелю, його товщина складає 1–3 мкм.

Видалення недоброякісних нікелевих покриттів проводять анодним розчиненням у сульфатній кислоті (500 г/дм³) з додаванням гліцерину (7,5 г/дм³) при густині струму 5 А/дм² і кімнатній температурі з застосуванням свинцевих катодів.

4.4.4. Хімічне нікелювання

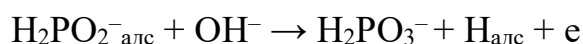
Широке застосування одержало останнім часом нікелювання виробів без накладання постійного електричного струму.

Нікелеве покриття, отримане хімічним відновленням, у порівнянні з

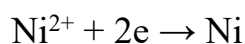
електролітичним має підвищену антикорозійну стійкість, зносостійкість і твердість, особливо після його термічної обробки. Головною перевагою процесу хімічного нікелювання є рівномірний розподіл металу по поверхні рельєфного виробу будь-якого профілю.

Нанесення покриття на поверхню виробів здійснюється відновленням іонів нікелю з розчинів, що містять як відновник гіпофосфіт NaH_2PO_2 . Хімічне нікелювання можна проводити як у кислих (за $\text{pH} = 4\text{--}6$), так і в лужних (за $\text{pH} = 8\text{--}10$) розчинах.

Процес утворення покриття включає ряд реакцій, що проходять послідовно. На першій стадії процесу відбувається окиснення гіпофосфіту, якому сприяє каталітична дія поверхні нікелю. Цю реакцію можна подати як приєднання іона OH^- (від молекули води) в місці розриву зв'язку $\text{P}\text{--}\text{H}$ молекули гіпофосфіту

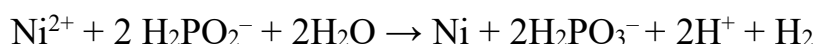


Електрони, що утворюються на цій стадії, витрачаються на відновлення іонів нікелю до металу

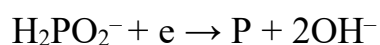


Адсорбовані атоми водню об'єднуються з утворенням молекули.

Сумарний процес, що відбувається в кислому середовищі, описується таким рівнянням



Згідно з рівнянням сумарної реакції на відновлення одного іона нікелю витрачаються дві молекули гіпофосфіту. Процес відновлення нікелю супроводжується виділенням водню, який утворюється при розриві зв'язку $\text{P}\text{--}\text{H}$ (дегідрогенізація відновника). Проте в дійсності витрати гіпофосфіту дещо більші, оскільки одночасно з відновленням нікелю відбувається відновлення аніонів гіпофосфіту до елементарного фосфору за рівнянням



Тому в нікелевому покритті завжди присутній фосфор, вміст якого може змінюватися від 3 до 15 % залежно від умов нікелювання: покриття з кислих розчинів містять від 6 до 14 % P , з лужних – від 5 до 7 %.

Відновлення нікелю з його солей гіпофосфітом доволіно починається лише на каталітично активній поверхні, якою є поверхня металів групи заліза і паладію. Для покриття каталітично неактивних металів, наприклад міді, латуні, необхідний контакт цих металів у розчині з алюмінієм або іншими, більш електровід'ємними, ніж нікель, металами. Таким чином, перший шар нікелю утворюється контактнo-хімічним способом. З цією ж метою можна використовувати активування поверхні шляхом обробки її в розчині хлористого паладію ($0,1\text{--}0,5 \text{ г/дм}^3 \text{ PdCl}_2$, $5\text{--}10 \text{ г/дм}^3 \text{ HCl}$) протягом $10\text{--}60$ с. На деяких металах, таких як свинець, кадмій, олово, цинк, вісмут, сурма, нікелеве покриття не утвориться навіть при застосуванні методів контактування та активування їх поверхні. На такі основи наносять попередній шар нікелю електрохімічним способом.

Швидкість процесу відновлення нікелю визначається температурою і кислотністю розчину. При кімнатній температурі процес хімічного нікелювання практично не йде. Температура розчину повинна бути від 80 до 98 °С.

У кислих розчинах хімічного нікелювання оптимальні значення рН знаходяться в межах від $4,5$ до $5,5$. При зниженні рН швидкість відновлення нікелю помітно падає і за $\text{pH} = 3$ процес повністю припиняється. За $\text{pH} > 6,0$ в розчині можливе утворення гідроксидів нікелю. Для підтримання постійного значення рН до складу розчину вводять буферуючі добавки: натрієві солі лимонної, оцтової і янтарної кислот, молочну й амінооцтову кислоти та ін. Деякі з них, наприклад амінооцтова кислота і лимоннокислий натрій утворюють з нікелем комплексні сполуки, внаслідок чого підвищується стабільність розчину і збільшується тривалість його роботи. В лужних розчинах як ліганди використовуються лимоннокислий натрій і хлористий амоній, які дають можливість проводити процес з хорошими результатами при $\text{pH} = 7,5\text{--}9,0$.

Відновлення нікелю може відбуватися не тільки на поверхні металу, що покривається, але й в об'ємі розчину. Це викликає збідніння розчину за іонами нікелю, зниження швидкості і погіршення якості нікелевого покриття. Для запобігання цього явища застосовують стабілізатори: солі свинцю, тіосульфат натрію, роданістий амоній, тіокарбамід і його похідні в дуже малих кількостях.

Склад розчинів хімічного нікелювання наведений у табл. 4.9.

Зазначені розчини використовують для нікелювання сталі, алюмінію, титану, міді і сплавів на їх основі. В усіх розчинах щільність завантаження може бути збільшена до $10 \text{ дм}^2/\text{дм}^3$ при нанесенні тонких (до 10 мкм) покриттів.

Деталі з міді і її сплавів на початку нікелювання приводять в контакт протягом 5–30 с (у розчині) з алюмінієм, залізом або нікелем.

Розчини № 1, 2, 3, 5 застосовують для одержання покриттів з вмістом фосфору від 6 % до 16 %, розчин № 4 – для одержання покриттів з вмістом фосфору понад 3 %.

Останнім часом були запропоновані для хімічного нікелювання розчини, що містять борогідриди лужних металів і деякі боразотовмісні сполуки, які характеризуються більш високою відновною спроможністю в порівнянні з гіпофосфітом. Сумарна реакція відновлення іонів нікелю може бути подана такими рівняннями:



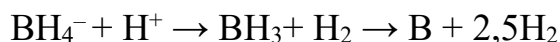
Таблиця 4.9 – Склади розчинів для хімічного нікелювання

Компонент розчину і режим роботи	Розчини і концентрація компонентів, г/дм ³				
	1	2	3	4	5
NiSO ₄ ·7H ₂ O або NiCl ₂ ·6H ₂ O	20–25	20–25	20–25	20–50	20–30
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	25–30	20–25	15–20	10–25	20–25
NH ₄ Cl	–	–	–	35–55	–
Натрію цитрат (тризамінний)	–	–	–	35–55	–
Натрію ацетат	–	10–15	–	–	10–15
Ангідрид малеїновий	1,5–2,0	–	–	–	–
Кислота амінооцтова	–	10–20	–	–	–
Свинець сірчистий	–	0.05–0,5	–	–	–
Тіокарбамід	–	–	0,001	–	~0,003
Амонія сульфат	45–50	–	–	–	–
Кислота оцтова, мл/л	20–25	–	–	–	6–10
Кислота борна	–	–	10–15	–	–
Кислота молочна (40%), мл/л	–	–	35–45	–	–
pH	5,0–5,5	5,0–6,0	4,6–5,0	7,5–9,0	4,3–5,0
Щільність завантаження, дм ² /дм ³	1,0	1,0	1,0	1–2	1–2
Температура, °C	90–95	90–95	88–92	78–88	85–95
Швидкість осадження, мкм/год	18–25	15–25	15–18	8–12	10–15

З цих рівнянь видно, що одна молекула борогідриду відновлює два іони нікелю. Як і в попередньому випадку, реакція супроводжується виділенням

водню та зниженням рН розчину.

Вважається, що реакція відновлення бору проходить за рівнянням



Склад розчину, що містить як відновник борогідрид, г/дм³: нікелю хлорид – 30, натрію борогідрид – 1,2, натр їдкий – 40, етилендіамін (70%) – 86 мл/л, PbCl₂ – 0,004, 2-меркаптобензотіазол – 0,005. Температура розчину 90–95 °С. Хімічний спосіб дозволяє одержувати покриття також на неметалевій поверхні після відповідної підготовки шляхом послідовної обробки в розчинах хлориду олова (сенсibiliзація) і хлориду паладію (активування).

4.5. Хромування

4.5.1. Область застосування

Хром – сріблясто-білий метал з блакитним відтінком, має високу твердість, зносостійкість і високу температуру плавлення ($t_{\text{пл}} = 1890$ °С). Стандартний потенціал хрому дорівнює $E_0 = -0,744$ В, тобто він повинний відноситися до активних металів, але в атмосферних умовах на поверхні хрому утворюється тонка, проте дуже міцна оксидна плівка, внаслідок чого стаціонарний потенціал хрому зсувається в електропозитивний бік і сягає значення + 0,2 В. Хром стійкий в атмосфері, яка містить вологу, сірководень та сірчистий газ, в розчинах сульфатної, нітратної, фосфорної, органічних кислот та в лужних розчинах.

Хромові покриття є одними з найбільш універсальних щодо областей їх застосування. Вони використовуються для таких цілей:

– для захисно-декоративної обробки деталей хромове покриття наноситься по підшару міді чи нікелю, має товщину шару 0,25–1 мкм;

– для підвищення твердості та зносостійкості поверхні виробів та інструментів. З цією метою осаджують щільні або поруваті покриття. Щільні покриття наносять на вимірювальний інструмент (3–20 мкм), на матриці прес-форм (50–60 мкм). Поруваті покриття мають високі антифрикційні якості за рахунок того, що утримують на своїй поверхні мастила. Товщина поруватого хрому складає 40–70 мкм;

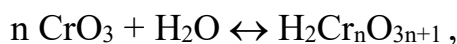
– захисту від корозійного руйнування. Корозійностійкі хромові покриття можуть бути одно- чи двошаровими. Двошарове покриття складається з шару

пластичного молочного хрому (до 20 мкм) та шару блискучого хрому, який відрізняється високою твердістю та зносостійкістю. Товщина другого шару дорівнює 30–50 % від загальної товщини;

– відновлення зношених деталей. Товщина хромового покриття для відновлення розмірів деталей складає 200–500 мкм.

4.5.2. Особливості електродних реакцій при хромуванні

У промислових масштабах хромування проводять з електролітів, що містять шестивалентний хром, який вводять у вигляді хромового ангідриду. При розчиненні останнього у воді утворюється суміш поліхромових кислот. Поліхромові кислоти можна представити як сполуки кількох молекул хромового ангідриду з водою:



або як полікислоти, в яких атоми кисню замінені аніонами відповідних кислот.

У розведеному розчині утворюється переважно $[\text{CrO}_4]^{2-}$, при середній концентрації – $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$, при подальшому збільшенні концентрації – $[\text{Cr}_3\text{O}_{10}]^{2-}$ і навіть $[\text{Cr}_4\text{O}_{13}]^{2-}$. Для більшості електролітів хромування характерна переважна присутність аніонів $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$.

Якщо розчин містить тільки хромовий ангідрид, то отримати з нього хромове покриття неможливо. Це пов'язано з високими окиснювальними властивостями хромових кислот, внаслідок чого на поверхні катода утворюється щільна оксидна плівка, яка зашкоджує розряду іонів хрому, тому на катоді проходить тільки реакція відновлення водню (рис.4.5, крива 1). Хромове покриття можна отримати тільки при додаванні до електроліту невеликої кількості так званих сторонніх іонів: аніонів SO_4^{2-} , F^- або SiF_6^{2-} . Присутність сторонніх іонів змінює характер катодного процесу й сприяє осадженню хромового покриття (рис. 4.5, крива 2).

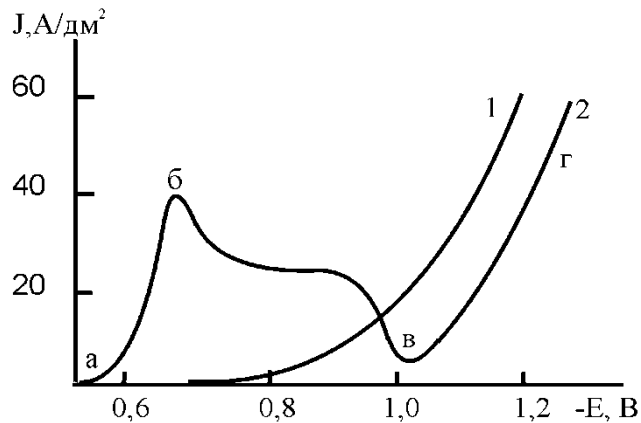
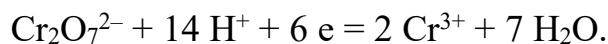


Рисунок 4.5 – Катодні поляризаційні криві відновлення хрому з розчинів хромового ангідриду: 1 – без іонів-активаторів; 2 – з добавкою сульфатної кислоти в співвідношенні $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 = 100 : 1$

Вплив сторонніх аніонів пояснюють їх активуючою дією на вкриту пасивною плівкою поверхню катода. Припускають, що сторонні іони адсорбуються на поверхні катода, утворюють розчинні комплекси з металом оксидної плівки і таким чином очищають поверхню від плівки. Існує також думка, що при додаванні сторонніх аніонів утворюються змішані комплекси (наприклад, хроматно-сульфатні), які відновлюються з меншими ускладненнями в порівнянні з хроматними. В області *a–б* поляризаційної кривої (рис.4.5, крива 2) спостерігається різке зростання швидкості процесу, яке відповідає перебіганню реакції відновлення шестивалентного хрому до тривалентного



Паралельно йде виділення водню, яке супроводжується накопиченням іонів OH^- в прикатодному шарі. Це призводить до утворення $\text{Cr}(\text{OH})_3$, який у вигляді фазової плівки вкриває поверхню катода. Внаслідок цього швидкість катодної реакції падає (область *б–в*). По мірі ущільнення плівки катодний потенціал зсувається в електронегативний бік до таких значень, за яких стає можливим відновлення $\text{Cr}(\text{VI})$ до Cr^0 (область *в–г*). Таким чином, в області потенціалів, які відповідають осадженню металевого хрому на катоді одночасно перебігають три електродні реакції. Доля струму, яка приходить на основну реакцію – реакцію відновлення хрому шестивалентного до хрому металевого складає лише 8–16 %:



Оптимальне співвідношення концентрацій CrO_3 і стороннього аніона складає 100 : 1. При більшому співвідношенні швидкість катодної реакції падає практично до нуля; при високому вмісту стороннього аніона значно погіршується рівномірність розподілу металу по поверхні деталі.

Аноди при хромуванні застосовують нерозчинні. Хромові аноди не можна використовувати, оскільки вони будуть розчинятися з високим виходом за струмом з утворенням тривалентних іонів, що у великій кількості є шкідливою домішкою.

Найбільш поширені нерозчинні свинцеві аноди, а також аноди зі свинцю з добавками олова, сурми, що відзначаються високою хімічною стійкістю. В результаті анодної реакції утворюється плівка PbO_2 , що підвищує стійкість аноду. На аноді відбувається виділення кисню і окиснювання тривалентного хрому до шестивалентного. Для запобігання накопичення іонів Cr^{3+} в електроліті співвідношення площі поверхні анода і катода підтримують рівним $S_a : S_k = 3 : 1$.

4.5.3. Електроліти хромування

Частіше за все при хромуванні застосовують електроліти, до складу яких входять хромовий ангідрид та сульфатна кислота в масовому співвідношенні 100 : 1. Ці електроліти можна поділити на три групи: розбавлені, універсальний та концентровані. Розбавлені (100–170 г/дм³ CrO_3) відрізняються найбільшими виходами за струмом (16–18 %) та найкращою серед цих електролітів здатністю до розсіювання. Покриття з цих електролітів мають високу твердість. Безсумнівною перевагою розбавлених електролітів є низька концентрація токсичного хромового ангідриду, проте при експлуатації таких електролітів швидко порушується співвідношення між CrO_3 та H_2SO_4 .

Універсальний електроліт (200–250 г/дм³ CrO_3) використовують для отримання як блискучих, так і твердих зносостійких покриттів. Виходи за струмом в універсальному електроліті знаходяться у межах 12–15 %.

Концентровані електроліти (340–350 г/дм³ CrO_3) мають найнижчі виходи за струмом (8–10 %) та здатність до розсіювання, але для них характерна хороша покривна здатність. Покриття з таких розчинів за твердістю поступаються покриттям з двох попередніх електролітів. Склади електролітів хромування і режими процесу подані в табл. 4.10.

Таблиця 4.10 – Склади електролітів хромування і режими осадження

Компоненти і режим електролізу	Номер електроліту і концентрація компонентів, г/дм ³					
	1	2	3	4	5	6
CrO ₃	125–250	140–170	350–400	300–400	270–350	150–400
H ₂ SO ₄	1,2–2,5	–	2,5–3,0	–	–	–
Cr ₂ (SO ₄) ₃	–	6,8	–	–	–	–
NaOH	–	–	40–60	–	–	–
KF·2H ₂ O	–	–	–	8–12	–	–
Добавка ДХТІ хром 11 або ДХТІ-10 або ДХТІ-11	–	–	–	–	8–10	–
H ₃ BO ₃	–	–	–	–	–	8–20
Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	–	–	–	–	–	3–7
AlF ₃	–	–	–	–	–	2–5
Густина струму, А/дм ²	45–60	60–80	10–60	10	5–80	15–30
Температура, °С	45–60	55–65	15–24	20–30	40–60	10–30

Концентровані електроліти використовують головним чином для захисно-декоративного хромування деталей складної конфігурації. Відмінною рисою всіх електролітів хромування є низькі виходи за струмом і погана розсіювальна здатність. Тому при осадженні покриття на деталі складної конфігурації доводиться використовувати фігурні аноди. Порівняння рівномірності розподілу покриття по поверхні складного профілю в різноманітних електролітах хромування здійснюють оцінкою їх покривної здатності. Якщо прошарком хрому покрита вся поверхня деталі, покривна здатність вважається задовільною, якщо є непокриті ділянки в поглибленнях, впадинах тощо – поганою. Наявність прошарку хрому оцінюють візуально. Таким чином, покривна здатність є менш точним показником рівномірності розподілу покриття в порівнянні з розсіювальною здатністю.

Шкідливою домішкою при хромуванні є азотна кислота, яка викликає падіння виходу за струмом і почорніння покриття, а також іони Cr³⁺ і Fe³⁺, накопичення яких погіршує електропровідність електроліту, блиск покриття і звужує інтервал робочих густин струму. Водночас присутність невеликих кількостей тривалентного хрому дещо покращує розсіювальну здатність електроліту, що дозволяє зменшити катодну густину струму.

У зв'язку з цим свіже приготовлений електроліт перед хромуванням попередньо проробляють струмом при низькій катодній і високій анодній густині струму для утворення іонів Cr³⁺. Допустимий вміст тривалентного

хрому складає 3–10 г/дм³, тривалентного заліза – 8–12 г/дм³. При більшому накопиченні тривалентного хрому електроліт піддають обробці малою анодною густиною струму з метою видалення надлишку іонів Cr³⁺. При накопиченні іонів Fe³⁺ електроліт частково або повністю замінюють на новий. При потраплянні азотної кислоти електроліт також замінюють.

Залежно від режиму електролізу в одному і тому ж електроліті можуть бути отримані осади матового, блискучого і молочного хрому, що відрізняються не тільки зовнішнім виглядом, але також твердістю і зносостійкістю. Так, наприклад, в електроліті № 2 при вказаних значеннях густини струму і температури одержують блискучі покриття. При підвищенні температури до 65–75 °С і зниженні густини струму до 20–40 А/дм² осаджуються покриття молочного хрому. Навпаки, при зниженні температури до 35–45 °С осади стають матовими. Мікротвердість покриттів відповідно складає МПа: 7350–8800, 2450–7000 і 9000–10800. Таке розходження у властивостях осадів пояснюється тим, що електролітичний хром має дві структурні модифікації: стійку об'ємно-центровану кубічну ґратку і метастабільну гексагональну ґратку. Перша модифікація характерна для осадів, отриманих при високих температурах, друга – при низьких. Гексагональна ґратка самовільно переходить у кубічну, при цьому об'єм осаду зменшується, а в покриттях виникають внутрішні напруги і розтріскування. Виникненню внутрішніх напруг сприяє також включення в осад водню в адсорбованому або розчиненому стані і гідридів.

Всі види хромових покриттів мають дрібнокристалічну структуру, але найбільш дрібнокристалічну – блискучі покриття. Молочний хром відрізняється найбільшою пластичністю, а матовий – зносостійкістю. Осади молочного хрому найменш поруваті, тому до них удаються для підвищення корозійної стійкості покриття. Якщо необхідні покриття, що характеризуються високою зносостійкістю, осаджують двошарові осади, в яких перший прошарок – молочний хром, а другий (верхній) – блискучий хром. Для одержання зносостійких антифрикційних покриттів після осадження анодним травленням штучно створюють поруватість точкового або канавкового типу для утримання мастильних масел на поверхні деталі в умовах роботи за підвищених температур (поршневі кільця, гільзи циліндрів двигунів внутрішнього згоряння та ін.).

Процес хромування має ряд технологічних особливостей. Деталі перед хромуванням потрібно прогріти до температури, що відповідає температурі

хромування. Це досягається витримкою деталей в гарячій воді або в електроліті без струму. Залежно від маси деталей час прогріву складає від 30 с до 2 хв.

Для забезпечення міцного зчеплення хромового покриття зі сталеву основою проводять анодну активацію. Після активації хромування починають з «поштовху» струму. Густина струму при цьому в 2–3 рази повинна перевищувати робоче значення.

Деталі з міді і її сплавів, а також деталі з мідним покриттям анодній активації піддавати не можна через розчинення основи в електроліті. Такі деталі слід завантажувати під струмом при робочій густині струму. Якщо в процесі хромування відбудеться відключення струму, то продовжувати осаджувати хром по хрому можна тільки після анодної активації попереднього прошарку, щоб уникнути відшарування.

Всі контакти деталей з елементами підвіски мають бути жорсткими. Конструкції підвіски і розміщення деталей повинні бути такими, щоб полегшувалось видалення водню. При хромуванні виробів, що мають глибокі отвори і внутрішні порожнини, необхідно передбачати спеціальні підвісні пристосування і додаткові аноди. Для зменшення виносу електроліту з газами, що виділяються на електродах, застосовують поплавки у вигляді кульок або циліндрів із полімерних матеріалів, а також введення в електроліт 2–4 г/дм³ препарату хромін, хромоксан, хромпротект та інших, які утворюють на поверхні електроліту піну.

Електроліт № 1 призначений для одержання захисно-декоративних і зносостійких покриттів. У зазначеному режимі осаджуються блискучі покриття. При підвищенні температури до 68–72 °С і зниженні густини струму до 15–35 А/дм² одержують осади молочного хрому.

Саморегульовальні електроліти хромування. В таких електролітах автоматично підтримується постійне співвідношення між CrO₃ і сторонніми аніонами. Це досягається за рахунок того, що сторонні аніони вводяться в електроліт у складі обмежено розчинних солей (SrSO₄, K₂SiF₆, CaF₂). Надлишок солі, який не розчинився, знаходиться у вигляді твердого осаду на дні ванни. Завдяки цьому встановлюється рівновага між твердою фазою і іонами в розчині. Наприклад,



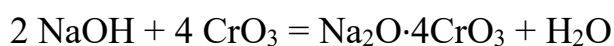
Розчинність солей зростає з підвищенням температури, максимальна розчинність відповідає концентрації хромового ангідриду 250–300 г/дм³.

Перевагами електролітів, що саморегулюються, є стабільність складу, вища розсіювальна здатність, більш широкий інтервал температур і густин струму, за яких осаджуються блискучі покриття. Перед роботою ці електроліти треба прогріти протягом кількох годин для кращого розчинення солей.

В електроліт № 2 (табл. 4.10) сторонні сульфат-іони введені у вигляді важкорозчинної солі стронцію. В присутності SrSO_4 концентрація іонів SO_4^{2-} у розчині, а отже і співвідношення $\text{CrO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4$ підтримують незмінними. Режим, наведений у табл. 4.6, застосовують для осадження блискучого хрому. Молочний хром з цього ж електроліту осаджують при 65–75 °С і густині струму 20–40 А/дм², матовий хром – при 35–45 °С і 50–80 А/дм². До того ж типу електролітів належить розчин № 5. Додатки, що входять до його складу, розроблені в Українському державному хіміко-технологічному університеті (УДХТУ).

Електроліт № 4 рекомендують для проведення хромування в обертальних установках. Фторид калію можна замінити на еквівалентну кількість фториду натрію. Хромування проводиться при низькій густині струму і без підігріву. Перевага цього електроліту полягає в кращій розсіювальній здатності і більш високому виході за струмом, а недоліком є його агресивність через присутність фторидів.

Тетрахроматний електроліт. Найбільш високі виходи за струмом (близько 30 %) досягаються при осадженні хрому з електроліту № 3 (табл.4.10), який називають тетраchromатним. До складу електроліту, окрім хромового ангідриду і сульфатної кислоти, входить їдкий натр



Як видно з рівняння реакції, при взаємодії хромового ангідриду з їдким натром утворюються тетраchromати, що і дало назву електроліту.

Електроліт працює без підігріву і характеризується більш високою розсіювальною здатністю, а осаджувані покриття – безпоруваті і мають високі захисні якості. Хромові покриття осаджуються тільки матовими, але мікротвердість осадів порівняно невелика (2900–4900 МПа), вони легко поліруються до дзеркального блиску. В електроліті рекомендують підтримувати вміст іонів Cr^{3+} рівним 10–15 г/дм³. Це досягається введенням в розчин після приготування 1–2 г/дм³ цукру або глюкози, замість яких можна вводити H_2O_2 .

Для одержання мікротріщинуватого хрому в електроліт хромування вводять добавку Лимеда X-80 у кількості 10–20 г/дм³. Режим процесу: температура в межах 18–50 °С, густина струму 2–70 А/дм². Хромові покриття чорного кольору осаджують з електроліту № 6.

Останнім часом значна увага приділяється розробці електролітів на основі тривалентного хрому. В цьому випадку електрохімічний еквівалент хрому в 2 рази вищий, тобто за інших рівних умов (сила струму, час електролізу, вихід за струмом) кількість хрому, що виділився, може бути в 2 рази більшою. Проте електроліти на основі Cr(III) недостатньо стабільні і поки що дозволяють одержувати осади хрому тільки незначної товщини.

4.6. Електролітичне олов'якування та свинцювання

4.6.1. Область застосування

Олово – м'який метал, срібисто-білого кольору, легкоплавкий з температурою плавлення 232 °С. Враховуючи низьку температуру плавлення, покриття оловом наносять не тільки гальванічним, а й гарячим способом. Олово відрізняється значною хімічною стійкістю в атмосферних умовах при підвищеній вологості та в присутності сірчистих сполук. У розбавлених хлоридній, сульфатній та нітратній кислотах олово розчиняється повільно, а в концентрованих хлоридній та сульфатній кислотах при нагріванні розчиняється легко. В концентрованих розчинах лугів олово розчиняється з утворенням станнатних комплексів.

Стандартний потенціал олова $E_0 = -0,136$ В, тобто в умовах атмосферної корозії олово захищає сталеву основу від корозії тільки механічно за умови відсутності в покритті пор. Але в присутності органічних кислот, які містяться в харчових продуктах, потенціал олова внаслідок комплексоутворення зсувається в електронегативний бік і стає електровід'ємнішим за потенціал заліза, тобто в таких умовах олово захищає основу не тільки механічно, але й електрохімічно. Продукти корозії олова нешкідливі для організму людини. На цій підставі оловом покривають консервну тару та інші вироби, що використовуються для зберігання та транспортування харчових продуктів.

У звичайних умовах олово знаходиться у вигляді β -модифікації (біле олово). Ця модифікація є метастабільною і при низьких температурах переходить в стабільну α -модифікацію (сіре олово). Через те, що біле і сіре олово мають різні кристалічні ґратки, перехід олово з β -модифікації в α -

модифікацію супроводжується перетворенням металу в сірий порошок. Це явище отримало назву “олов’яна чума” і його треба враховувати при використанні олов’яних покриттів. Покриття оловом легко паяються, тому їх широко застосовують в електронній промисловості. Однак здатність до паяння погіршується при зберіганні виробів (не більше 10–15 діб). Для поліпшення паяння застосовують сплави олова зі свинцем (Sn від 18 до 60 %) або олова з вісмутом (0,3–5 % Bi).

Покриття оловом використовують також для захисту мідного кабелю від проникнення в нього сірки з ізоляції.

При зберіганні виробів з олов’яними покриттями можливий ріст нитковидих кристалів – віскерів. Їх довжина може сягати 5 мм, що є небезпечним для електронних схем через вірогідність короткого замкнення. Швидкість росту віскерів залежить від природи основи: на цинку, латуні, міді вона найбільша. З метою запобігання росту віскерів олов’яні покриття піддають оплавленню або на основу наносять 3–5 мкм нікелевого покриття, яке виконує роль бар’єрного шару.

Свинець – блакитно-сірий метал, дуже м’який і пластичний. Як і олово, він відноситься до легкоплавких металів ($t_{\text{пл}} = 327 \text{ }^\circ\text{C}$), проте гарячим способом покриття свинцем не наносять через токсичність його пари.

Стандартний потенціал свинцю $E_0 = -0,126 \text{ В}$, тобто відносно мідної основи покриття свинцем – анодне, а сталевій – катодне. В твердій воді на свинці утворюється плівка, яка захищає воду від забруднення свинцем. М’яка вода розчиняє свинець, що може призвести до отруєння, тому покриття свинцем ні в якому разі не припускається використовувати в контакт з питною водою. Свинець не розчиняється в розбавлених хлоридній та сульфатній кислотах через утворення на його поверхні захисних плівок важкорозчинних солей PbCl_2 і PbSO_4 . Свинець стійкий при наявності в атмосфері сполук сірки, пари сульфатної кислоти. В концентрованих хлоридній та сульфатній кислотах свинець розчиняється при 180–200 $^\circ\text{C}$. З нітратною та органічними кислотами, особливо з оцтовою, свинець легко реагує, розчиняється він також і в лугах.

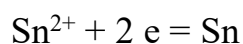
Свинець має хороші антифрикційні властивості, тому покриття свинцем використовують як тверду змазку в вузлах тертя. Покриття свинцем застосовують також для захисту від корозії мідного кабелю, для захисту від руйнування виробів, які контактують з сульфатною кислотою та сполуками сірки, для захисту від дії рентгенівських променів, при виготовленні

нерозчинних анодів для ванн хромування. Діапазон товщин свинцевого покриття коливається в межах від 3 до 2000 мкм.

4.6.2 Кислі електроліти олов'янування

Для осадження олова застосовують кислі електроліти, лужні (станатні) і пірофосфатні. В свою чергу, кислі електроліти можуть бути приготовлені на основі однієї з кислот: сульфатної, хлоридної, борфторидної, кремнефторидної, фенолсульфонової та відповідної солі олова. Електроліти свинцювання в практичних цілях застосовують тільки на основі простих гідратованих іонів: борфторидні і фенолсульфонові. Розроблені комплексні– лужні і пірофосфатні електроліти свинцювання промислового використання ще не знайшли.

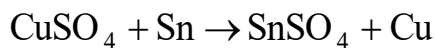
Поляризація при виділенні олова з кислих електролітів мізерно мала, тому за відсутності поверхнево-активних речовин (ПАР) осаджуються тільки грубі, шорсткуваті і губчасті покриття. Поліпшення структури осадів досягається введенням препарату ОС-20, міздрового клею, синтанолу ДС-10, формаліну, крезолу, нафтолу, желатину та ін. Найбільш поширені сульфатні електроліти містять у своєму складі сульфат олова в кількості 25–60 г/дм³ і сульфатну кислоту в кількості 50–160 г/дм³. Сульфатна кислота сприяє підвищенню електропровідності розчину та запобігає гідролізу солей олова. Олово в кислих розчинах знаходиться у вигляді двовалентних іонів, відновлення яких і відбувається на катоді



Оскільки перенапряга водню на олові достатньо велика, а олово виділяється практично без ускладнень, вихід за струмом в кислих електролітах олов'янування близький до теоретичного. Аноди при густині струму 1–2 А/дм² розчиняються без пасивування. Для одержання блискучих покриттів застосовують композицію ПАР, що містить синтанол ДС-10 3–5 г/дм³, формалін 5–6 г/дм³ і ацетилацетон 3–4 г/дм³. Катодні густини струму складають 2–4 А/дм² при перемішуванні електроліту коливанням катодних штанг. Для обертальних установок зі швидкістю обертання 6–10 об/хв застосовують густини струму 0,5–1,5 А/дм². Електроліти потребують періодичної фільтрації. Склади електролітів наведені в табл. 4.11.

Замість ацетилацетону в ту ж композицію пропонують додавати блискоутворювач Лімеда Sn-2 у кількості 5–10 г/дм³. Електроліт не підігривають, оскільки підвищення температури негативно позначається на

структурі покриттів і розсіювальній здатності. Приготування електроліту досить складне і може здійснюватися хімічним або електрохімічним способами. Перший спосіб заснований на контактному витисненні оловом міді з розчину її солі.



Таблиця 4.11 – Електроліти олов'янування і свинцювання і режими осадження покриттів

Компоненти розчинів і режим електролізу	Номер електроліта і концентрація компонентів, г/дм ³					
	1	2	3	4	5	6
Олово двохлористе 2-водневе	30–50	–	–	130–160	–	–
Натрій м-олово'янокислий 3-водний	–	28–90	–	–	–	–
Олова сульфат	–	–	25–60	–	–	–
Натрію фторид	30–70	–	–	–	–	–
Натр їдкий технічний марки ТР	–	7–15	–	–	–	–
Оцтовокислий натрій 3-водний	–	10–20	–	–	–	–
Кислота хлоридна	0,5–4,0	–	–	–	–	–
Кислота сульфатна	–	–	50–160	–	–	–
Препарат ОС-20	1–2	–	–	–	–	20–30
Синтанол ДС-10	–	–	3–5	–	–	–
Формалін технічний	–	–	5–6	–	–	–
Ацетил ацетон	–	–	3–4	–	–	–
Калій пірофосфорнокислий безводний	–	–	–	500–570	–	–
Гідразин гідрохлорид	–	–	–	15–40	–	–
Змочувач 133 або СВ-104	–	–	–	0,9–1,1	–	–
Миюча рідина “Прогрес”	–	–	–	3–6	–	–
Свинець борфтористий	–	–	–	–	125–200	–
Кислота борфтористоводнева (вільна)	–	–	–	–	40–60	–
Клей міздровий	–	–	–	1–2	0,5–1,0	–
<i>n</i> -фенолсульфофосфорнокислий свинцева (II) сіль	–	–	–	–	–	170–180
<i>n</i> -фенолсульфофосфорнокислота	–	–	–	–	–	20–25
Густина струму, А/дм ²	0,5–1,0	0,5–1,5	2–4	1–10	0,5–2,0	0,5–1,0
Температура, °С	13–40	60–80	15–30	30–50	15–30	15–30
Швидкість осадження, мкм/хв	0,2–0,4	0,08–0,30	1–2	0,5–4,0	0,25–1,00	0,25–0,50

З цією метою готують розчин сульфату міді, в який додають H_2SO_4 , вводять олово у вигляді порошку або гранул у кількості, що складає приблизно половину від розрахованої, підігрівають до 70–80 °С, відфільтровують мідь, що утворилася, і вводять другу половину порошку або гранул олова.

Розчин повинний цілком знебарвитися, що свідчить про завершення реакції, потім йому дають відстоятися і фільтрують у робочу ванну, після чого вводять інші компоненти. Електроліт необхідно проробити при низькій густині струму (0,3–0,4 А/дм²) для більш повного вилучення міді з розчину.

В присутності міді покриття осаджуються темними, а після її видалення світлішають. Клей і желатин перед введенням необхідно замочити у воді для набрякання, після чого прогріти на водяній бані до розчинення. Інші добавки вводять останніми у виді емульсії з клеєм або самотійно.

При електрохімічному способі електроліт готують анодним розчиненням олова в розчині сульфатної кислоти визначеної концентрації. Як катод застосовують свинцеві пластини. Щоб іони Sn^{2+} не розряджалися на катодах, останні уміщують в керамічні діафрагми, заповнені також сульфатною кислотою. На катодах відбувається тільки виділення водню, оскільки діафрагма перешкоджає проникненню іонів Sn^{2+} в прикатодний простір.

Неполадки в роботі сульфатного електроліту можуть бути викликані наявністю міді в розчині (покриття осаджуються темними), нестачею поверхнево-активних речовин (призводить до осадження покриттів крупнокристалічної структури і погіршення розсіювальної здатності), порушеннями режиму електролізу або концентрацій основних компонентів (покриття стають губчастими, поруватими). Для усунення зазначених недоліків у першому випадку необхідно проробити електроліт при катодній густині струму 0,2–0,3 А/дм² до осадження світлих покриттів, в інших – варто відкоригувати електроліт і відрегулювати густину струму. Поява продуктів гідролізу солей олова свідчить про нестачу сульфатної кислоти, осадження шорсткуватих покриттів – про наявність в розчині зважених часток і про необхідність фільтрації електроліту.

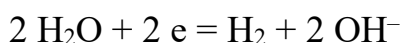
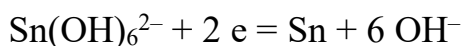
Крім сульфатного електроліту практичне застосування знайшли розчини, що містять фторид натрію і хлоридну кислоту, з яких осаджують матові покриття, а також високопродуктивні борфторидні електроліти і розчини, що містять *n*-фенолсульфокислоту. Останні застосовують для покриття оловом сталеві стрічки, що рухається. Робочі густини струму при

температурі 40–50 °С складають 20–30 А/дм². Водночас, у порівнянні з сульфатним електролітом, усі ці розчини більш агресивні і потребують додаткових засобів щодо охорони праці, техніки безпеки, захисту устаткування від корозійного руйнування.

4.6.3. Лужні (станатні) електроліти олов'янування

Лужні (станатні) електроліти належать до комплексних електролітів. Олово в них знаходиться у вигляді гідроксокомплексів Sn(OH)₆²⁻. Ступінь окиснення олова в станатних комплексах дорівнює +4.

Гідроксокомплекси Sn(IV) відрізняються дуже високою міцністю, а розряд Sn(OH)₆²⁻ відбувається зі значною перенапругою і характеризується високою поляризованістю, внаслідок чого станатні електроліти характеризуються дуже високою розсіювальною здатністю і дозволяють одержувати дрібнокристалічні осади:



Проте катодні густини струму в лужних електролітах низькі (0,5–1,5 А/дм²), а виходи за струмом не перевищують 60–75 %, тому станатні електроліти значно поступаються кислим за продуктивністю. Крім того, електрохімічний еквівалент Sn(IV) у 2 рази менший, ніж у Sn (II). Значний вплив на процес виділення олова має температура. При кімнатній температурі лужні електроліти олов'янування не експлуатують через дуже низькі виходи за струмом. При підвищенні температури вихід за струмом зростає, тому що зменшується перенапруга катодної реакції. Рекомендований інтервал температур 60–80 °С.

До складу електроліту входять метаолов'янокислий натрій 3-водний (28–90 г/дм³), їдкий натр (7–15 г/дм³) і оцтовокислий натрій 3-водний (10–20 г/дм³). Шкідливою домішкою є іони двовалентного олова, в присутності яких осади стають темними, шорсткуватими. Поява Sn(II) може бути викликана перебігом побічних реакцій на катоді, аноді або реакції диспропорціювання в об'ємі електроліту. Станітні комплекси олова Sn(OH)₄²⁻ мають меншу міцність, ніж станатні, тому вони починають розряджатися раніше станатних, а оскільки їх концентрація в розчині незначна, то вони відновлюються на граничній густині струму, чим і пояснюється поява на поверхні покриття темних губчастих плям.

Основним джерелом потрапляння в розчин іонів двовалентного олова є анодна реакція. Якщо олов'яний анод знаходиться в активному стані, він розчиняється з утворенням Sn(II). Підвищуючи густину струму і зміщуючи потенціал анода в електропозитивний бік, можна перевести анод у транспасивний стан, в якому він буде розчинятися до Sn(IV). Перехід анода в транспасивний стан називають *формуванням*. Його здійснюють завантаженням анода в електроліт під струмом поступово: спочатку приблизно на 1/4 частини, потім, після того як частина, що завантажена, покриється плівкою жовто-зеленого кольору, ще на 1/4 частини і так далі, доки весь анод не набуває жовто-зеленого забарвлення. Густина струму при формуванні повинна бути не нижче 3–4 А/дм². Наявність жовто-зеленої плівки свідчить про те, що анод знаходиться в транспасивному стані і розчиняється з утворенням Sn (IV). При активному розчиненні анода до Sn (II) анод має сірий колір. У такий спосіб за кольором анода можна визначити його стан. Пасивна плівка здатна розчинятися в електроліті хімічно, тому після закінчення електролізу до вимикання струму аноди необхідно виймати з ванни.

Якщо, незважаючи на дотримання анодного режиму, утворення Sn(II) все ж має місце, для переведення Sn(II) у Sn(IV) в електроліт додають пероксид водню (10 % розчин). Рекомендується пероксид водню додавати щодня в кількості 1–2 г/дм³.

Приготування електроліту здійснюють хімічним або електрохімічним способом. У першому випадку метаолов'янокислий натрій одержують розчиненням чотирихлористого олова в розчині їдкого натру, після чого додають ацетат натрію. В другому випадку у ванну заливають 5–6 % розчин NaOH, підігривають його до 65–70 °С, завантажують олов'яні пластини на анодну штангу, на катодну штангу завантажують сталеві або нікелеві пластини в керамічних діафрагмах. Для того, щоб олово переходило в розчин у чотиривалентному стані, аноди спочатку формують так само, як і при осадженні олов'яних покрить, а потім підтримують густину струму рівною 1–2 А/дм². При цьому необхідно стежити щоб колір поверхні анодів у весь час зберігався жовто-зеленим. Катодна густина струму може досягати 30 А/дм². Для приготування 1 дм³ розчину витрачається приблизно 55–60 А·год.

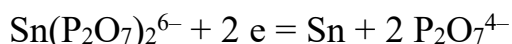
Останнім часом приділяють увагу електролітам, приготовленим на основі гідроксиду калію. Ці розчини мають більш високу електропровідність, більшу стабільність. В них ширше інтервал робочих густин струму і більші

значення виходу за струмом. Але, у порівнянні з їдким натром, гідроксид калію більш дорогий і дефіцитний.

Неполадки в роботі станатних електролітів, крім появи Sn(II), можуть бути викликані порушеннями режиму електролізу або вмісту основних компонентів. Окиснення Sn(II) до Sn(IV) описано вище. Інші неполадки усувають коригуванням складу розчину, регулюванням густини струму і температури.

4.6.4. Пірофосфатні електроліти олов'янування

Пірофосфатні електроліти забезпечують осадження дрібнокристалічних, міцно зчеплених з основою та рівномірних за товщиною покриттів. Основними компонентами цих електролітів є сіль олова (комплексоутворювач) і пірофосфат калію (ліганд). При їх взаємодії в розчині утворюються діпірофосфатні комплекси олова $\text{Sn}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$ ($K_{\text{H}} = 3,8 \cdot 10^{-17}$). В піро-фосфатних електролітах на відміну від лужних олово має ступінь окиснення +2, тобто його електрохімічний еквівалент вдвічі більший. Ця обставина, а також більші робочі густини струму та виходи за струмом (80–95 %), зумовлюють високу продуктивність пірофосфатних електролітів. Катодне відновлення діпірофосфатних комплексів супроводжується значними перенапругою і поляризованістю, що забезпечує високу якість олов'яних осадів



Паралельно з основною реакцією перебігає побічна реакція відновлення водню. Високий вихід за струмом зумовлюється значною перенапругою виділення водню на олові. Присутність в електроліті ПАР є обов'язковою умовою формування компактних покриттів. З цією метою до складу розчину вводять добавки столярного клею, желатину та ін. Особливістю пірофосфатних електролітів є накопичення в них в процесі експлуатації іонів Sn(IV), які в катодній реакції участі не беруть. З метою підвищення стабільності до складу електроліту додають відновлювачі, наприклад гідразин гідрохлорид. Його роль полягає в тому, що він зв'язує розчинений в електроліті кисень і таким чином запобігає окисненню олова. До того ж гідразин виконує роль і депасиватора анодного процесу, сприяє нормальному розчиненню анодів без утворення на їх поверхні оксидних пасивуючих плівок. Блискучі та напівблискучі покриття оловом осаджуються при комбінації гідразин гідрохлориду з гідролізованим желатином і деякими ПАР, такими як вторинні алкілсульфати та похідні

алкенілянтарних кислот. Покрыття з такого електроліту мають високу стійкість до самовільного росту кристалів – віскерів та тривалий час зберігають здатність до паяння.

Завершальна обробка олов'яних покриттів. Для підвищення корозійної стійкості олов'яних покриттів їх піддають хроматуванню в розчині натрію або калію двохромовоокислого (80 – 100 г/дм³) при температурі 80–95 °С протягом 10–20 хв. З метою зберігання здатності покриттів до паяння їх рекомендують оплавляти у технічній касторовій олії або в гліцерині при температурі 240–270 °С протягом 0,2–0,3 хв. Замість касторової олії можуть застосовуватися інші мінеральні масла, в яких температура спалаху перевищує 260 °С.

Зняття недоброякісних олов'яних покриттів зі сталевих деталей можна здійснити анодним розчиненням у 5–10 % розчині їдкого натру при температурі 60–70 °С і анодній густині струму 5–10 А/дм² або хімічним розчиненням у розчині їдкого натру (50 г/дм³) і *m*-нітробензойної кислоти (25 г/дм³) при температурі 70–75 °С. З алюмінієвих деталей олов'яні покриття знімають хімічним розчиненням у 50 % розчині нітратної кислоти.

4.6.5. Електроліти свинцювання

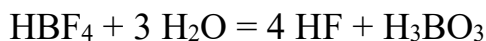
При свинцюванні головним чином застосовуються прості електроліти, комплексні електроліти – лужний і пірофосфатний, які суттєвих переваг не мають і тому використовуються рідко. Катодна поляризація при виділенні свинцю з простих гідратованих іонів незначна (свинець, так само, як і олово, знаходиться в першій групі металів щодо величини перенапруги їх відновлення з простих іонів), тому покриття виділяються у вигляді крупнокристалічних, пухких, губчастих осадів. Щільні компактні покриття вдається осаджувати тільки при додаванні до розчину ПАР молекулярного типу: клею, желатину, гліцерину, піридину, каніфолі та ін.

На катоді одночасно проходять дві реакції: відновлення іонів свинцю і виділення водню. Оскільки перенапруга водню на свинці ще вища, ніж на олові, вихід за струмом при виділенні свинцю досягає 90–99 %.

На аноді відбувається окиснення металу. Анодний вихід за струмом близький до 100 % при співвідношенні $S_a : S_k = 1 : 1$.

Найбільше поширення отримали борфторідні електроліти свинцювання. Сульфатних електролітів не існує, оскільки сульфат свинцю є важкорозчинною сполукою. До складу борфторидного електроліту входять, г/дм³: борфторид

свинцю 125–200, вільна борфтористоводнева кислота 40–60, клей 0,5–1. Для підвищення стійкості електроліту рекомендують вводити 10–30 г/дм³ вільної борної кислоти. Борна кислота запобігає гідролізу борфтористоводневої кислоти, небажаним продуктом якого є агресивна плавикова кислота



При додаванні до складу електроліту борної кислоти, рівновага реакції гідролізу зсувається вліво.

Електроліт працює при температурі 15–30 °С. Підігрів погіршує структуру осадів внаслідок зменшення катодної перенапруги. Робочі катодні густини струму становлять 0,5–2 А/дм².

Для приготування електроліту спочатку готують борфтористоводневу кислоту змішуванням борної і плавикової кислот. Потім в отриманий розчин вводять свинець у вигляді основної вуглекислої солі $\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ або у вигляді свинцевого глету PbO . Клей (столярний або міздровий) попередньо замочують і вводять останнім. Борфторидні електроліти застосовують при свинцюванні деталей зі сталі, чавуну, міді і її сплавів. При осадженні свинцю на алюміній і його сплави використовують електроліт на основі *n*-фенолсульфонової кислоти і її свинцевої солі. Вміст кислоти 170–180 г/дм³, солі – 20–25 г/дм³. В розчині обов'язкова присутність міздрового клею 0,4–0,5 г/дм³. Температура і густина струму не відрізняються від зазначених для борфторидного електроліту, але спочатку встановлюють густина струму за нижньою межею, а коли уся поверхня покриється свинцем, густина струму може бути підвищена до 1 А/дм².

Свинцеві покриття з фенолсульфонового електроліту мають світлий колір та гарне зчеплення з основою.

Неполадки при роботі електролітів свинцювання в основному зводяться до погіршення структури покриття, утворення дендритів або губчастих осадів. Це може бути викликано недостатнім вмістом клею або солі свинцю, а також високою катодною густиною струму та усувається після відповідного коригування.

З комплексних електролітів деякої уваги заслуговує пірофосфатний електроліт, який містить сіль свинцю (комплексоутворювач) та пірофосфат калію (ліганд). Свинець в розчині знаходиться у вигляді діпірофосфатних комплексів $\text{Pb}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{6-}$. Покриття осаджуються дрібнокристалічними, при товщині 10 мкм практично не мають пор. Для отримання світлого блискучого

або напівблискучого покриття до складу електроліту додають ПАР – добавку А-Рb. Склад електроліту (г/дм³): сіль свинцю (в перерахунку на метал) – 55–65, пірофосфат калію – 385–400, добавка А-Рb – 1,2–2,0. Режим роботи: температура 20–60 °С, густина струму 1–1,8 А/дм², рН = 9. При перемішуванні густина струму може бути збільшена до 3 А/дм².

Зняття недоброякісних свинцевих покриттів здійснюється анодно в 10 % розчині лугу при температурі 60–70 °С і густині струму 1–3 А/дм². Хімічним методом свинцеві покриття можна видалити в розчині концентрованої оцтової кислоти в присутності пероксиду водню.

4.7. Електролітичне залізнення

Через високу схильність до корозії у вологій атмосфері покриття залізом використовуються обмежено. Основне застосування залізнення – відновлення розмірів зношених сталевих деталей. У порівнянні з хромуванням, яке часто застосовується з цією метою, залізнення має суттєві переваги: вихід за струмом заліза в 4–6 разів більший, ніж при хромуванні, а електрохімічний еквівалент заліза втричі вищий за еквівалент хрому. Завдяки цим обставинам швидкість осадження залізних покриттів значно вища, ніж хромових. До того ж залізнення дешевше за хромування та безпечніше з екологічної точки зору.

Для залізнення придатні електроліти на основі двовалентних іонів заліза, які готують або з сульфатних, або з хлоридних солей.

Хлоридні електроліти містять у своєму складі хлорид заліза (350–450 г/дм³) і хлоридну кислоту (2–3 г/дм³). При температурі 60–70 °С з цих електролітів осаджуються дрібнокристалічні покриття з високою твердістю (490–690 МПа) і зносостійкістю, що відповідають аналогічним властивостям загартованої сталі. Електроліт працює при високих (до 50 А/дм²) густинах струму і виходах за струмом (80–95 %), що забезпечує велику швидкість нарощування (до 6,5 мкм/хв). З даного електроліту можна нарощувати покриття товщиною до 1–1,5 мм. Осади більшої товщини (до 3–5 мм) одержують з електролітів з більш високою концентрацією хлориду заліза (600–650 г/дм³). Осадження ведуть при температурі 80–100 °С і густині струму 20–30 А/дм². Швидкість нарощування при цьому складає 3–5 мкм/хв, але твердість осадів зменшується приблизно в 2–3 рази.

Важливу роль при залізненні відіграє кислотність електроліту. При нестачі кислоти відбувається випадання гідроксидів, розчин мутніє, покриття

стають шорсткуватими і крихкими. Підвищення концентрації кислоти викликає зниження виходів за струмом. Водночас в розчині повинен бути незначний надлишок кислоти для пригнічення швидкості реакції окиснювання Fe^{2+} до Fe^{3+} , оскільки присутність іонів Fe^{3+} також погіршує вихід за струмом, а осаді стають темними і губчастими. Накопиченню Fe^{3+} сприяє підвищення температури розчину. В міру зростання вмісту іонів Fe^{3+} розчин змінює колір від зеленого до жовтого. Для відновлення іонів Fe^{3+} необхідно додати в розчин залізні стружки і проробити його струмом.

Залізнення здійснюють з розчинними залізними анодами, які рекомендується поміщати в чохли зі склотканини. При перервах електролізу аноди треба з розчину виймати. Співвідношення анодної і катодної поверхонь підтримують рівним від 1 до 2.

Обов'язковою операцією перед залізненням є електрохімічна активація на аноді в розчині сульфатної кислоти ($350\text{--}365 \text{ г/дм}^3$) при температурі $15\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$ і анодній густині струму $40\text{--}60 \text{ А/дм}^2$. Тривалість обробки – до 1 хв. Якщо залізненню піддають чавун, то анодну активацію проводять при густині струму $15\text{--}20 \text{ А/дм}^2$. Після активації деталі завішують у ванну і поступово, протягом 10 хв доводять густину струму до робочого значення. Рекомендують також до вмикання струму деталі витримувати в електроліті протягом $10\text{--}180 \text{ с}$ залежно від розмірів деталі.

Приготовляють електроліт розчиненням хлоридної солі у воді або залізних стружок з маловуглецевої сталі в розведеній (1 : 2) хлоридній кислоті. Залізні стружки попередньо слід знежирити.

Сульфатні електроліти менше схильні до окиснювання, ніж хлоридні, і менш агресивні, але швидкість нарощування в них набагато нижча. До складу сульфатних електролітів входять (г/дм^3): сульфат заліза (II) – $200\text{--}250$, сульфат калію – $100\text{--}150$ і щавлева кислота – $1\text{--}4$. Електроліти працюють при густині струму $3\text{--}10 \text{ А/дм}^2$ у широкому діапазоні температур. Твердість отримуваних покриттів однакова з твердістю осадів з хлоридних електролітів з більш низькою концентрацією хлориду заліза ($490\text{--}690 \text{ МПа}$). Твердість осадів зростає зі збільшенням густини струму і зниженням температури. Крім того, при низькій температурі розчину покриття стають крихкими. Значення рН підтримують у межах $2,5\text{--}3,0$. Більш низькі значення рН зменшують вихід за струмом, більш високі – викликають гідроліз солей заліза. Готують сульфатні електроліти розчиненням усіх компонентів в окремих порціях води, отримані розчини

переводять у робочу ванну, електроліт перемішують, при необхідності – фільтрують і доводять до робочого об'єму.

Окрім хлоридних і сульфатних, деяке поширення знайшли борфторидні електроліти, які менше піддаються окиснюванню і тому є більш стабільними в роботі. Завдяки великій розчинності борфториду заліза його концентрація в розчині може бути значною, що дозволяє вести процес при підвищеній густині струму. Борфторидний електроліт містить (г/дм³): 85–90 Fe(BF₄)₂ (в перерахунку на метал), 35–40 NaCl, 10–15 H₃BO₃, 0,4–1 добавки KС, рН 2,2–2,6. Режим залізнення: температура 60–65 °С, $j_k = 2–5$ А/дм².

Контрольні запитання до розділу 4

- 1) Завдяки чому цинкові покриття набули широкого застосування?
- 2) Які електроліти використовують для електролітичного цинкування? Які в них переваги та недоліки?
- 3) Яка область застосування кадмієвих покриттів? Які електроліти кадміювання застосовують?
- 4) Чому цинкові і кадмієві покриття, як правило, потребують завершальної обробки?
- 5) Яке призначення, переваги, недоліки та обмеження в застосуванні мають кислі електроліти міднення?
- 6) Які основні та побічні реакції відбуваються на електродах в сульфатних електролітах міднення? Які заходи дозволяють зменшити ймовірність перебігу побічних реакцій?
- 7) Які комплексні електроліти міднення застосовуються найчастіше? Які переваги і недоліки вони мають у порівнянні з сульфатними електролітами?
- 8) Яке призначення мають процеси хімічного міднення? З яких компонентів складаються розчини хімічного міднення, яке їхнє призначення?
- 9) З якою метою на поверхню металів наносять електролітичним способом нікелеві покриття? Які переваги і недоліки мають такі покриття?
- 10) Які електроліти нікелювання застосовують найчастіше? Які основні компоненти ці електроліти містять? Яке призначення мають ці компоненти?
- 11) Які особливості має анодний процес в електролітах нікелювання?

12) Які добавки і з якою метою додають до електролітів нікелювання?

13) До яких шкідливих домішок чутливі електроліти нікелювання?

Яким чином від них позбуваються?

14) З якою метою застосовуються багат шарові нікелеві покриття? Чим відрізняються шари нікелевого покриття при двошаровому і тришаровому нікелюванні?

15) З якою метою застосовують процеси хімічного нікелювання? Які переваги та недоліки вони мають у порівнянні з електролітичним нікелюванням?

16) З яких компонентів (за призначенням) складаються розчини хімічного нікелювання?

17) З якою метою використовуються процеси хромування?

18) Які особливості мають електродні реакції при хромуванні?

19) З яких компонентів складається стандартний електроліт хромування? Яке призначення мають ці компоненти?

20) Які технологічні особливості та найсуттєвіші недоліки мають процеси хромування з використанням стандартного електроліту?

21) В чому тетрахроматний електроліт має переваги перед стандартним електролітом хромування? В чому його недоліки?

22) Які особливості мають кислі (сульфатні) і лужні (станатні) електроліти олов'янування?

23) Які компоненти входять до складу борфторидних електролітів свинцювання? Яке їхнє призначення?

24) З якою метою використовується електролітичне залізнення? Які електроліти застосовуються для цього процесу?

5. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ ПОКРИТТЯ БЛАГОРОДНИМИ МЕТАЛАМИ

5.1. Електролітичне сріблення

Електролітичним способом можуть бути отримані покриття більшістю благородних металів, але в промислових масштабах застосування знайшли тільки покриття сріблом, золотом, паладієм і родієм. Покриття цими металами використовуються головним чином як функціональні, тобто для надання поверхні певних властивостей.

Срібло – м'який, пластичний метал, який добре полірується. Полірована поверхня срібла має найвищі коефіцієнт відбиття світла (до 99 %) і електропровідність серед всіх благородних металів. Питома електропровідність срібла складає $0,91 \cdot 10^8$ См/м. У хімічному відношенні срібло характеризується високою стійкістю. На повітрі під впливом сірчистих сполук поверхня срібла тьмяніє через утворення сульфідних плівок, які підвищують перехідний опір та ускладнюють паяння виробів.

Стандартний потенціал срібла $E_0 = +0,799$ В, тобто для більшості металів срібні покриття виступають катодними за характером захисту від корозії і не захищають в умовах електрохімічної корозії.

Срібні покриття широко застосовують в електронній, авіаційній, приладобудівній галузях промисловості для поліпшення поверхневої електропровідності, максимального зниження перехідного опору в місцях контактів та для надання поверхні оптичних властивостей. Проте срібні покриття – м'які і зазнають зносу при експлуатації, причому знос срібних покриттів, осаджених на підшар міді, більший, ніж по підшару нікелю. Для підвищення твердості та зносостійкості срібних покриттів їх легують іншими металами, такими як сурма, нікель та ін. Механічні властивості срібних покриттів також дещо покращуються при введенні в електроліти сріблення органічних добавок, у тому числі і блискоутворювачів. У ювелірній справі покриття сріблом використовують для захисно-декоративної обробки виробів з кольорових металів.

Для осадження срібних покриттів придатні тільки комплексні електроліти. З розчинів, що містять прості гідратовані іони срібла, не вдається одержати щільні компактні осади. Тривалий час сріблення здійснювалося лише з ціанідних електролітів. З метою їх заміни були запропоновані розчини на основі аміакатних, йодидних, етилендіамінових, роданідних, тіосульфатних,

сульфітних, пірофосфатних і змішаних комплексів. Але більшість з цих електролітів не отримало промислового використання через нестійкість розчинів або невисоку якість покриттів.

Внаслідок значного електропозитивного потенціалу срібла допускається осаджувати срібні покриття тільки на основу з міді і її сплавів, нікелю, хромистих і хромонікелевих сталей. Іншу основу, а також основу з вище перелічених матеріалів, що має паяні шви, піддають попередньому мідненню з одержанням прошарку міді товщиною 3–9 мкм.

Через значну різницю між потенціалами срібла і металу основи при зануренні деталей в електроліти сріблення відбувається контактне витиснення срібла більш електронегативним металом основи, що погіршує міцність зчеплення покриття. Щоб уникнути контактного витиснення, проводять попереднє сріблення в розчинах, де контактне витиснення відсутнє або може бути усуненим при завантаженні деталей під струмом, «поштовок» струму тощо.

Замість попереднього сріблення можна застосувати амальгамування. Але ця операція пов'язана з використанням токсичних сполук ртуті, вона неможлива для тонкостінних деталей, може бути причиною появи плям на покритті або його відшаровування і тому в даний час застосовується вкрай рідко.

Склади електролітів як для попереднього, так і для основного сріблення, наведені в табл. 5.1.

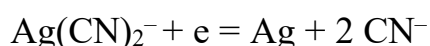
Ціанідні електроліти. Основними компонентами цих електролітів є комплексна сіль діціаноаргентат калію $KAg(CN)_2$ і вільний ціанід калію KCN. В ціанідних електролітах (табл.5.1, № 1–4) срібло присутнє у вигляді комплексних аніонів $Ag(CN)_2^-$ ($K_H = 8 \cdot 10^{-22}$), $Ag(CN)_3^{2-}$ ($K_H = 1,6 \cdot 10^{-22}$), що утворюються при розчиненні ціаніду срібла AgCN у розчині ціаніду калію KCN. Якщо ліганд вводиться у вигляді NaCN, то якісні покриття отримати неможливо: на катоді осаджуються губчасті покриття. Це явище пов'язується зі зміною умов адсорбції груп CN^- за різних значень електродного потенціалу.

Таблиця 5.1 – Електроліти для осадження покриттів сріблом

Компоненти і режим	Номер електроліту і концентрація компонентів, г/дм ³							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag (в перерахунку на метал)	20–30	40–50	35–40	0,9–2,7	36–38	25–35	1–5	10–12

KCN	20–40	–	140–160	70–90	–	–	–	–
K ₂ CO ₃	20–30	20–40	–	20–30	–	–	–	–
KCNS	–	200–250	–	–	300–350	–	–	–
K ₄ P ₂ O ₇	–	–	–	–	200–250	330–380	–	–
Na ₂ S ₂ O ₃	–	–	–	–	1–5	–	–	–
(NH ₄) ₂ CO ₃	–	–	–	–	–	40–60	–	–
Na ₂ SO ₃	–	–	–	–	–	–	280–320	280–320
Селен технічний	–	–	0,03–0,05	–	–	–	–	–
Етамон ДС	–	–	0,5	–	–	–	–	–
Диспергатор НФ техн. марки Б	–	–	0,08–0,125	–	–	–	–	–
Змочувач СВ-104п	–	–	–	–	0,6–0,8	–	–	–
Густина струму, А/дм ²	0,3–1,5	1–2	1-1,5	8–12	0,5–2,0	0,7–0,9	0,1	0,3–0,5
Температура, °С	18–30	18–30	18–30	18–30	18–50	18–25	18–25	18–25
pH	–	9–10	–	–	8–8,7	8,8–8,9	–	–

Електролітичне виділення срібла відбувається внаслідок безпосереднього розряду на катоді комплексних аніонів $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$:



На катодних поляризаційних кривих, поданих на рис.5.1, можна виділити три зони. При потенціалах до $-0,45$ В (зона I) розряд іонів срібла відбувається зі значними утрудненнями, покриття гладкі, дрібнокристалічні, рівномірно розподілені по поверхні катода. При більш негативних потенціалах (зона II), розташованих поблизу нульової точки срібла, зв'язок CN^- з поверхнею електрода зменшується, а замість них можлива адсорбція випадкових домішок, присутніх у розчині. Внаслідок цього покриття росте нерівномірним. При потенціалах більш негативних за $-0,7$ В (зона III) якість покриття різко погіршується, на їх поверхні з'являються шишкоподібні нарости.

Таким чином, діапазон потенціалів, який рекомендується для отримання якісних срібних покриттів, повинен відповідати зонам I та II.

Якщо вміст вільного KCN виявиться недостатнім, аноди покриваються сольовою плівкою і переходять у пасивний стан, що небажано, оскільки призводить до зниження концентрації срібла в розчині, а на аноді стає

можливим окиснювання іонів CN^- з утворенням отруйного газу діціану. Тому вміст KCN у розчині підтримують у надлишку, але при цьому необхідно мати на увазі, що при значному надлишку KCN швидкість осадження покриття знижується, оскільки зменшуються робочі густини струму і виходи за струмом; у той же час розсіювальна здатність і якість осадів поліпшуються.

Ціанідним електролітам сріблення властиві загальні недоліки ціанідних розчинів – висока токсичність, нестійкість, схильність до карбонізації. Невелика концентрація карбонатів сприяє поліпшенню електропровідності, проте в міру їх накопичення росте в'язкість розчинів, електропровідність і розсіювальна здатність погіршуються, покриття набувають жовтуватого відтінку. Допустима концентрація вуглекислого калію складає 150 г/дм^3 . При густинах струму, вищих за 1 А/дм^2 сріблення проводять із застосуванням реверсування струму, відношення катодного періоду до анодного складає $10 : 1 \text{ с}$.

З метою зменшення концентрації ціанідних солей в електроліти вводять як депасиватор роданід калію (табл.5.1, електроліт № 2). Блиск покриття досягається введенням композиції поверхнево-активних речовин (табл.5.1, електроліт № 3). Для попереднього сріблення застосовують електроліт з низькою концентрацією срібла і високою концентрацією ціаніду (табл.5.1, електроліт № 4). При такому співвідношенні концентрацій комплексоутворювача і ліганду потенціал срібла досягає більш негативних значень, і контактне витиснення срібла основою не відбувається. До того ж завантаження деталей в електроліт попереднього сріблення здійснюють під струмом. Якщо все ж контактне витиснення має місце, концентрацію KCN слід

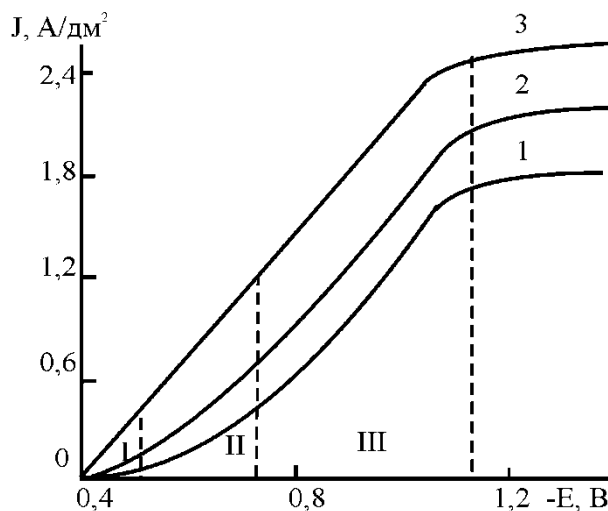


Рисунок 5.1 – Поляризаційні криві осадження срібла з ціанідних електролітів складу (г/дм³): Ag – 29, NaCN заг – 50 при температурі (°C): 1 – 25, 2 – 32, 3 – 40

підвищити до 120 г/дм³. Тривалість попереднього сріблення на підвісках 20–40 с. При обробці в обертальних установках час обробки збільшується до 1–3 хв, при цьому густина струму складає 1–2 А/дм², а вміст срібла в розчині 9–11 г/дм³.

В електролітах № 1–4 (табл.5.1) вміст срібла зазначений в перерахунку на метал. У розчині воно вводиться у вигляді діціаноаргентату калію $KAg(CN)_2$. Останній може бути замінений на нітрат срібла з відповідним розрахунком додаткової кількості ціаніду калію, що витрачається на утворення діціаноаргентату. Приготування розчинів рекомендують проводити в затемненому приміщенні, щоб уникнути розкладання розчинів солей срібла на світлі.

Безціанідні електроліти. До електролітів, вільних від ціаніду, належать пірофосфатно-роданідний (табл. 5.1, № 5) і пірофосфатно-аміакатний (табл. 5.1, № 6) електроліти. В цих електролітах срібло знаходиться у вигляді змішаних комплексів. Введення, окрім пірофосфату, другого ліганду пояснюється необхідністю зв'язати срібло в комплекси, більш тривкі, ніж пірофосфатні, для того, щоб зменшити швидкість контактного витіснення, підвищити катодну перенапругу та поляризованість. В розчинах важливо підтримувати рН у зазначених інтервалах. Зниження рН зменшує стійкість комплексів; при більш високих значеннях рН спостерігається випадання дрібнодисперсного осаду Ag_2O під час тривалої перерви в роботі електроліту. Перед срібленням з електролітів № 5 і № 6 (табл. 5.1) необхідно проводити попереднє сріблення. Для його здійснення може бути використаний сульфідний електроліт (табл. 5.1, № 7). Завантаження мідних і латунних виробів при цьому можна здійснювати без струму, бронзових – тільки під струмом. Сульфідний електроліт дозволяє осаджувати білі дрібнокристалічні осади, анодний процес проходить без ускладнень, тому електроліт можна застосовувати не тільки для попереднього (електроліт № 7), але і для основного (електроліт № 8) сріблення. Але при цьому слід враховувати, що робочі густини струму і швидкість нарощування покриттів невисокі через низьку концентрацію срібла в розчині. Підвищити вміст срібла не можна, оскільки розчин втрачає стійкість.

Розчини № 5 і № 6 можуть бути приготовлені з використанням пірофосфату срібла $Ag_4P_2O_7$, хлориду $AgCl$ або нітрату $AgNO_3$, розчини № 7, 8 – з використанням сульфиту Ag_2SO_3 або хлориду. Застосування $AgNO_3$ для розчинів № 7 і 8 виключається, оскільки присутність іонів NO_3^- викликає розклад електроліту. Спочатку розчиняють розраховану кількість $AgNO_3$, потім

до отриманого розчину додають розчин, який містить розраховану кількість хлориду калію або сульфату натрію для осадження відповідної солі срібла. Отримані осади промивають водою до видалення іонів NO_3^- , після чого осад розчиняють у розчині Na_2SO_3 зазначеної в рецепті концентрації.

При експлуатації електролітів № 7, 8 на стінках ванни можуть утворюватися плівки дрібнодисперсного срібла за рахунок відновлювальних властивостей сульфату. Ці плівки легко розчиняються в нітратній кислоті. Срібло потім може бути виділено у вигляді хлориду, який після промивання водою для видалення іонів NO_3^- використовується при коригуванні складу ванни.

В усіх електролітах, окрім електроліту № 4, використовують розчинні срібні аноди.

5.2. Електроосадження покритть золотом

Золото – м'який метал, добре полірується, має високий коефіцієнт відбиття. Питома електропровідність золота ($0,689 \cdot 10^8$ См/м) дещо нижча, ніж у срібла, але на відміну від срібла вона не змінюється з часом при експлуатації в агресивних середовищах, в умовах зміни високих та низьких температур тощо.

Стандартний потенціал золота $E_0 = +1,5$ В, тобто за характером захисту основи від корозії золоті покриття відносять до катодних.

З метою підвищення твердості, зносостійкості та отримання різних відтінків осаджують сплави золота з нікелем, кобальтом, сріблом, кадмієм, міддю, цинком, оловом. Якщо раніше золото використовувалось головним чином в ювелірній промисловості та для захисту лабораторного інструменту (пінцетів, гирьок для аналітичних ваг), то тепер покриття золотом застосовують переважно в електронній техніці. Це пояснюється тим, що золото не темніє, має високу стійкість до окиснення, корозії, низький перехідний опір, добре паяється. Золоті покриття є одними з самих надійних, їх використовують в апаратурі, яка повинна безперебійно працювати протягом тривалого часу. При осадженні покритть золотом на основу з міді та її сплавів треба вживати заходи щодо запобігання дифузії компонентів основи в покриття, інакше це призведе до погіршення електричних характеристик та посилить корозійні процеси. Уникнути цього явища можна, якщо між основою і покриттям нанести бар'єрний прошарок. Одним з найбільш надійних бар'єрних матеріалів є нікель.

Навіть при товщині прошарку 1,5–2 мкм нікелю він запобігає проникненню міді та цинку в золоте покриття.

Ціанідні електроліти. Головним чином використовують ціанідні електроліти золотіння, які залежно від рН розділяються на лужні, нейтральні і кислі. Склади електролітів та режими електролізу наведені в табл. 5.2.

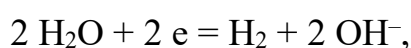
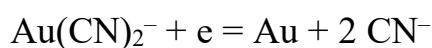
Таблиця 5.2 – Електроліти для осадження покритть золотом

Компоненти і режим осадження покритть	Номер електроліту і концентрація, г/дм ³			
	1	2	3	4
Au металеве	4–10	8–12	8–12	1,5–2
KCN вільний	10–20	–	–	–
Лимонна кислота	–	18–20	50–140	–
Калію цитрат тризаміщений водний	–	150–160	–	45–50
K ₃ PO ₄ ·H ₂ O	–	35	–	–
Tl ₂ SO ₄	–	0,0007–0,0008	–	–
CoSO ₄ ·7H ₂ O	–	–	–	0,3–0,4
pH	11–12	6,5–7,5	4,5–6	4,0–4,5
Температура, °C	18–30	60–80	20–60	20–30
Густина струму, А/дм ²	0,1–0,3	0,5–1,0	0,3–0,5	1–2
Швидкість осадження, мкм/хв	0,03–1,0	0,2–0,4	0,13–0,25	0,4–0,4

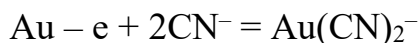
Золото в електролітах знаходиться в одновалентному стані у вигляді діціаноаурату калію KAu(CN)₂. Ціанідні комплекси золота настільки міцні ($K_n = 5 \cdot 10^{-39}$), що зсув потенціалу золота в бік електронегативних значень набагато перевищує зсув потенціалу срібла в аналогічних розчинах. Внаслідок цього контактне витиснення золота з цих розчинів міддю або іншими металами не відбувається, що дозволяє здійснювати безпосереднє золотіння будь-якої основи.

Осадження золотих покритть з лужних ціанідних електролітів супроводжується значними перенапругою та поляризовністю, що обумовлює дрібнокристалічність осадів, високу розсіювальну здатність. Проте продуктивність процесу невисока внаслідок низьких робочої густини струму та виходу за струмом. Останній не перевищує 60–70 % і з ростом густини струму зменшується.

Електродні реакції в лужному електроліті золотіння:
на катоді:



на аноді



На катодних поляризаційних кривих (рис.5.2) чітко розрізняються дві області: I – за густин струму до 0,1 А/дм², в якій виділення золота супроводжується високою поляризованістю; II – за густин струму, більших, ніж 0,1 А/дм², де поляризованість стає значно меншою. Це треба мати на увазі при виборі режиму осадження золотих покриттів. Для деталей складної конфігурації рекомендуються низькі густини струму (область I), оскільки в цьому діапазоні густин струму осаджуються рівномірні за товщиною покриття, а для виробів простої форми використовують більш високі густини струму (область II).

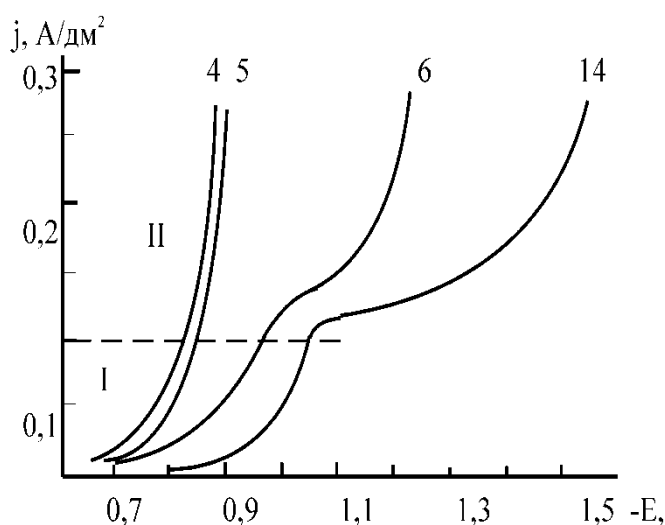


Рисунок 5.2 – Вплив рН на катодну поляризацію в лужних ціанідних і кислих цитратних електролітах золотіння. На кривих показано значення рН

Золото – дорогоцінний метал, тому його концентрацію в електролітах підтримують як можна нижчою при значному надлишку вільного ціаніду. В лужні електроліти (рН = 11–14) ціанід вводиться тільки у вигляді KCN. Заміна ціаніду калію натрієвим неприпустима, оскільки на золотих анодах утворюється плівка важкорозчинної солі NaAu(CN)₂, яка переводить анод у пасивний стан. Надлишок вільного ціаніду потрібний для рівномірного розподілу металу та для активного розчинення анодів. Це разом з низьким вмістом золота знижує допустимі робочі густини струму. Для підвищення густини струму електроліт підігрівають до температури 40–50 °С. Лужні електроліти (табл.5.2, розчин № 1) характеризуються високою якістю покриттів та гарною розсіювальною здатністю. Катодний вихід за струмом знаходиться в межах 65–80 %.

Нейтральні розчини (табл.5.2, розчин № 2), окрім комплексної солі золота, містять фосфати та цитрати, які виконують роль буфера (рН = 6,5–7,5). Вміст вільного ціаніду не перевищує 1–2 г/дм³, вихід металу за струмом близький до 100 %. Покриття – пластичні. Проте ці розчини мають низьку стабільність, що обмежує їх використання в промисловості. Аноди – нерозчинні.

Особливістю ціанідних комплексів золота є те, що вони залишаються досить міцними і при зниженні рН до значень від 3,5 до 5, за яких ціанідні комплекси інших металів руйнуються. Кислі електроліти золотіння (табл.5.2, розчини № 3,4) містять комплексну сіль золота – діціаноаурат калію та цитратну кислоту. Остання і забезпечує необхідний рівень кислотності та буферної ємності. Електроліз проводиться з нерозчинними анодами, виготовленими з титану з нанесеним на нього тонким шаром платини або оксидів рутенію. Задовільні технологічні характеристики та низька токсичність сприяють досить широкому використанню цитратних електролітів. Недоліками цих електролітів є порівняно невелика тривалість їх служби. В процесі електролізу на аноді, крім виділення кисню, перебігає побічна реакція – окиснення лимонної кислоти. Продукти окиснення накопичуються у розчині, і він набуває темного кольору. Окрім того, цитратний електроліт потребує частого коригування як за вмістом золота через нерозчинні аноди, так і за кислотністю. Розсіювальна здатність кислих електролітів, як і нейтральних, помітно нижча, ніж лужних. Ці електроліти відрізняються більшими густинами струму і більшими швидкостями осадження, але внаслідок меншої катодної поляризованості за розсіювальною здатністю вони поступаються лужним розчинам. Електроліт № 3 застосовують при обробці деталей як на підвісках, так і насипом (при зниженні вмісту золота до 4–6 г/дм³). Осадження покриття проводять при перемішуванні електроліту коєлюванням катодних штанг. Електроліт № 2 дозволяє здійснювати золотіння в обертальних установках. Для нього рекомендують безперервну фільтрацію. Електроліт № 4 призначений для попереднього золотіння міді, нікелю і їх сплавів перед основним золотінням. Аноди у всіх ваннах застосовують нерозчинні – з платинованого титану. Анодну гуστину струму підтримують у межах 0,25–0,5 А/дм².

Для приготування електролітів розчин діціаноаурату калію розчиняють у розчині лимонної кислоти (чи її солей) або в розчині ціаніду калію. Застосування натрієвих солей, як вже вказувалося вище, неприпустиме.

Безціанідні електроліти золотіння. З безціанідних електролітів золотіння в промисловості використовують переважно гексаціанофератні електроліти. Золото в цих електролітах знаходиться у вигляді тривалентних, а не одновалентних іонів, як в ціанідних розчинах. Склад електроліту (г/дм³) та режим електролізу: AuCl₃·HCl·4H₂O – 4, K₄Fe(CN)₆·3H₂O – 200, K₂CO₃ – 65, KCNS – 100; j_k = 0,2–0,3 А/дм², T = 15–30 °С, рН = 11–12.

Електроліз можна вести як з нерозчинними, так і з розчинними золотими анодами. Гексаціанофератний електроліт поступається ціанідним за якістю покриття, розсіювальною здатністю, виходом за струмом. Треба відзначити, що хоча в складі електроліту відсутні ціаніди, безціанідним цей електроліт можна назвати лише умовно, оскільки при його приготуванні та експлуатації в розчині неминуче утворюються іони CN⁻.

5.3. Електроосадження покриття паладієм

Паладій – м'який і ковкий метал сріблясто-білого кольору. Стандартний потенціал паладію E₀ = + 0,99 В. Питома електропровідність паладію 0,145·10⁸ См·м⁻¹, температура плавлення t_{пл} = 1555 °С.

Покриття паладієм не тьмяніють на повітрі, в 3–5 разів твердіші за срібні та золоті, на відміну від срібних зберігають низький перехідний опір та здатність до пайки після перебування в агресивних середовищах. Все це визначило використання паладію для покриття різноманітних контактів, контактних виводів друкованих плат, перемикачів та інших комутаційних елементів. У приладобудуванні покриття паладієм товщиною 0,5–5 мкм, нанесені на мідну або срібну основу, застосовують при виготовленні дзеркал з високою відбиваючою здатністю. Паладій має високу каталітичну активність, ця його властивість використовується, зокрема, при металізації діелектриків.

Осадження паладієвих покриттів здійснюють з амінохлоридних, амінофосфатних і сульфаматних електролітів (табл. 5.3). Електрокристалізація паладію відбувається зі значною перенапругою і супроводжується виділенням водню, який частково поглинається покриттям.

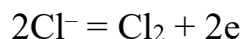
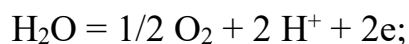
Таблиця 5.3 – Електроліти для осадження покриття паладієм

Компоненти і режим осадження покриття	Номер електроліту і концентрація компонентів, г/дм ³			
	1	2	3	4
PdCl ₂ в перерахунку на метал	20–30	3–20	10–14	12–25

NH ₄ Cl	15–20	–	50–80	–
NaHPO ₄ ·12H ₂ O	–	100–130	–	–
(NH ₄) ₂ HPO ₄	–	15–60	–	–
Кислота бензойна	–	1,5–3	–	–
NaNO ₂	–	–	40–80	–
Амонію сульфамат	–	–	80–100	–
NH ₄ OH	–	–	100–150	150–250
HCl	–	–	–	10–25
(NH ₄) ₂ SO ₄	–	–	–	20–40
Сахарин	–	–	–	0,8–1,2
pH	8,5–9,5	6,5–7,0	8,5–8,7	8,5–9,5
Густина струму, А/дм ²	0,5–1,0	0,2–0,6	0,5–1,5	0,2–1,2
Температура, °С	15–30	50–75	28–32	18–30
Швидкість осадження, мкм/хв	0,13–0,4	0,02–0,03	0,1–0,25	0,15–0,4

Основним компонентом амінохлоридних електролітів паладіювання є хлорид паладію PdCl₂·4H₂O. Хлорид паладію розчиняють у надлишку аміаку, після чого додають розчин хлориду амонію. При взаємодії цих компонентів утворюється комплексна сполука – тетраамінохлорид паладію Pd(NH₃)₄Cl₂.

Амінохлоридні електроліти (табл.5.3, електроліт № 1) дозволяють одержувати еластичні покриття товщиною до 15 мкм. Продуктивність цих електролітів визначається концентрацією основного компонента: чим вона більша, тим вищі робочі густини струму та виходи за струмом. В електроліті № 1 вихід за струмом становить 80–98 %, з ростом густини струму вихід за струмом зменшується, що позитивно впливає на розсіювальну здатність. Аноди використовують нерозчинні паладієві або з платинованого титану. На аноді перебігають реакції виділення кисню та хлору:



Окиснення молекул води знижує рН в прианодному просторі, що призводить до розкладу комплексної солі паладію з утворенням нерозчинного діамінохлориду паладію.

Для запобігання цього небажаного процесу катодний і анодний простір розділяють за допомогою керамічної діафрагми. В анодний відсік заливають розчин, який містить (г/дм³): (NH₄)₂CO₃ – 10, (NH₄)₂SO₄ – 20, аміак (25 %) – 45 мл/дм³.

Відокремлення анодного простору спрощує експлуатацію та коригування електроліту. Паладій додають у розчин у вигляді

тетраамінохлориду, кислотність регулюють розчинами аміаку або хлоридної кислоти.

Основний компонент амінофосфатних електролітів (табл. 5.3, електроліт № 2) – хлорид паладію вводиться у вигляді тетраамінохлориду паладію (комплексна сіль готується так само, як і для амінохлоридних електролітів).

До складу електролітів, окрім паладію, входять гідрофосфати натрію та амонію і бензойна кислота. В амінофосфатних електролітах важливу роль відіграє рН. При $\text{pH} < 6,3$ утворюються плямисті покриття. Якщо рН перебільшує 7,0, електроліт стає каламутним.

Амінофосфатні електроліти поступаються амінохлоридним за продуктивністю, оскільки працюють при більш низьких густинах струму та мають менші виходи за струмом (до 75 %). Для осадів з цих електролітів характерні значні внутрішні напруги, тому з них наносять покриття товщиною до 2 мкм, при більших товщинах можлива поява мікротріщин. Разом з тим фосфатні електроліти стабільніші в роботі, вони не такі чутливі до домішок, мають кращу розсіювальну здатність. Електроліти дозволяють отримувати блискучі покриття і можуть застосовуватися для деталей складної конфігурації.

Сульфаматний електроліт (табл.5.3, електроліт № 3) рекомендується для одержання товстих (50–70 мкм), міцно зчеплених з основою паладієвих покриттів, які мають низькі внутрішні напруги. Виявлено, що недостатня концентрація хлориду амонію в даному електроліті призводить до утворення темно-сірих катодних осадів. Зменшення концентрації паладію щодо оптимальної може спричинити появу мікротріщин, а перевищення – погіршує міцність зчеплення з основою. Додаток нітратів сприяє формуванню напівблискучих покриттів та зменшує вірогідність утворення мікротріщин.

Для деталей складної конфігурації використовують електроліт № 4, завантаження деталей здійснюють під струмом з «поштовхом» струму до 2–4 А/дм² протягом 1–2 хв. В електролітах № 2 і № 3 не можна здійснювати паладіювання деталей насипом. Як аноди застосовують паладій або платинований титан, співвідношення анодної і катодної поверхонь складає 3 : 1 або 2 : 1.

5.4. Електролітичні покриття родієм

Родій – метал білого кольору з рожевим відтінком. Питома електропровідність родію – $0,339 \cdot 10^8$ См/м. Стандартний потенціал родію

$E_0 = + 0,68$ В. Родій – тугоплавкий метал, він має температуру плавлення 1966 °С. Родій відрізняється високою хімічною стійкістю: не розчиняється в кислотах (навіть в царській горілці), лугах, не взаємодіє з сірчистими сполуками. Родій у високодисперсному стані розчиняється в гарячій концентрованій сульфатній кислоті, а також у розплавах бісульфіту калію та хлориду натрію.

Важливими особливостями родієвих покриттів, які зумовили їх розповсюдження, є висока відбиваюча спроможність, велика твердість та значний опір механічному зносу. За твердістю родієві покриття поступаються лише хромовим. Родієві покриття стабільно зберігають електричні параметри в процесі експлуатації. В сполученні зі значною твердістю та зносостійкістю це визначає використання родію для покриття прецизійних електричних контактів, які потребують безвідмовної роботи в складних умовах. Покриття родієм застосовують для надання поверхні відбивних властивостей в оптичних приладах, для захисту срібних покриттів від потемнення, підвищення їх зносостійкості.

Для електролітичного осадження родію використовують сульфатні та фосфатні електроліти. Сульфатні електроліти характеризуються більш високим виходом за струмом, вони стабільні в роботі та забезпечують отримання покриттів значної товщини. Фосфатні електроліти придатні для осадження покриттів невеликої товщини – до 1 мкм, оскільки в покриттях більшої товщини утворюються тріщини, а потім спостерігається їх відшарування від основи.

Сульфатний електроліт готують із солі родію та сульфатної кислоти. В розчині сульфатної кислоти родій утворює сполуки $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ жовтого кольору та $Rh_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ червоного кольору. Принципове значення має, яка сполука родію використовується для приготування розчину. З розчинів на основі червоного сульфату родію осаджуються темні, пухкі покриття; для отримання якісних покриттів використовують жовтий сульфат родію. Безпоруваті родієві покриття товщиною до 6 мкм з низькими внутрішніми напруженнями можна одержати з сульфатного електроліту складу (г/дм³): сульфат родію (гексааквародію(III)-сульфат) у перерахунку на метал 3–10, сульфатна кислота – 30–100, сульфамінова кислота – 20–25. Режим електролізу: температура 15–30 °С, густина струму 1–6 А/дм². Щоб уникнути підтравлення основи, деталі завантажують під струмом, з “поштовхом” струму в 2–3 рази більшим за робочу густина струму. Катодний вихід за струмом складає близько 70 %. Він зменшується з підвищенням концентрації сульфатної кислоти та

катодної густини струму і зростає при збільшенні вмісту родію, підвищенні температури електроліту та його перемішуванні. Сульфамінова кислота сприяє зниженню внутрішньої напруги в покриттях. Внаслідок значної агресивності в сульфатних електролітах має місце підтравлення основного металу. Цим пояснюється те, що перед осадженням родію наносять прошарок нікелю. Електроліти родіювання дуже чутливі до органічних домішок, які видаляються обробкою розчину активованим вугіллям. У сульфатних електролітах не допускається присутність іонів Cl^- , навіть їх сліди сприяють переходу жовтої модифікації родієвої солі в червону.

Фосфатні електроліти використовують для отримання блискучих покриттів з високою відбивною здатністю товщиною до 1 мкм. До складу електролітів входять хлорид родію $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ – 2–3 г/дм³ в перерахунку на метал і фосфатна кислота H_3PO_4 – 40–50 г/дм³. Електроліти використовують при температурах 15–30 °С і густинах струму 0,1–0,3 А/дм². При підвищенні температури до 40–45 °С густина струму може бути збільшена до 0,5–0,6 А/дм². Вихід за струмом у фосфатних електролітах низький, він складає 10–16 %, тому фосфатні електроліти значно поступаються сульфатним за продуктивністю. Фосфатний електроліт менш агресивний, ніж сульфатний, тому в ньому можна наносити родієві покриття на сталеву основу. Фосфатний електроліт, як і сульфатний, дуже чутливий до домішок. При їх накопиченні здійснюють регенерацію електроліту додаванням формиату натрію. Осад, що утворився, відфільтровують, промивають нітратною кислотою і відновлюють воднем при $T = 700–800$ °С. Отриманий таким чином металічний родій використовують для приготування нового електроліту.

В усіх електролітах родіювання застосовують нерозчинні аноди: родій, платину, платинований титан, графіт. При електролізі тривалентні іони родію окиснюються на аноді до більш високого ступеня, що супроводжується зміною кольору електроліту та погіршенням якості покриттів. Для гальмування окислювального процесу анодна густина струму повинна бути в 2–3 рази меншою за катодну, тому співвідношення анодної та катодної поверхонь дорівнює 3 : 1. Оскільки аноди нерозчинні, електроліти родіювання потребують частого коригування за основному компоненту – родієм. Вихідним продуктом для приготування та коригування електролітів родіювання є хлорид родію. Його розчиняють в гарячій воді, а потім обробляють 30–40 % розчином їдкого натру, внаслідок чого утворюється жовтий осад гідроксиду родію $Rh(OH)_3$.

Після ретельної відмивки від слідів іонів Cl^- його розчиняють в сульфатній або фосфатній кислоті.

Контрольні запитання до розділу 5

- 1) Які електроліти застосовують для електролітичного сріблення?
- 2) На яку основу допускається осаджувати срібні покриття? Чому існують такі обмеження?
- 3) Які особливості мають процеси осадження срібних покриттів з ціанідних електролітів?
- 4) Які особливості має процес осадження покриттів золотом з лужних ціанідних електролітів?
- 5) Які безціанідні електроліти золотіння можуть бути використані замість лужних ціанідних електролітів?
- 6) Які електроліти використовуються для електрохімічного осадження покриттів паладієм?
- 7) Які електроліти використовуються для електрохімічного осадження покриттів родієм?

6. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНІ СПЛАВИ

6.1. Область застосування

Електролітичне осадження сплавів є дуже важливим і перспективним напрямком у гальванотехніці. Оскільки перелік металів, які можна виділити з водних розчинів, досить обмежений, електролітичні сплави набувають все більшого значення. Завдяки сполученню цінних якостей індивідуальних металів покриття сплавами надають поверхні виробів різноманітних фізико-хімічних та механічних властивостей. Наприклад, покриття сплавом мідь-цинк покращують зчеплення сталі з гумою, нікель-кобальтові та залізо-нікелеві покриття з певними магнітними характеристиками застосовують в ЕОМ для запису інформації, сплави благородних металів набувають більшої зносостійкості та ін. Як складові сплавів на катоді відновлюються вольфрам, молібден, реній, тобто метали, самостійне виділення яких з водних розчинів неможливе.

Як вже відзначалося в розділі 1.1, умовою сумісного розряду двох або більше металів на катоді є рівність потенціалів їх виділення. Зблизити потенціали виділення металів можна змінюючи активності їх іонів і величини перенапруги. Істотне зменшення активності іонів металів досягається введенням їх у розчини у формі комплексних сполук. Величину перенапруги при виділенні металу можна підвищити не тільки за рахунок комплексоутворення, а також при введенні в електроліт поверхнево-активних речовин. Крім того, при сумісному електрохімічному відновленні металів зближенню потенціалів можуть також сприяти ефекти деполіризації та надполіризації. Для зближення потенціалів виділення металів треба більш позитивний метал зв'язати в міцніший комплекс або в комплекс, що розряджається зі значним гальмуванням, тоді як більш негативний компонент при цьому бажано зв'язати в комплекс меншої міцності або ж у комплекс, розряд якого перебігає без ускладнень. Найбільшою мірою цим вимогам відповідають полілігандні електроліти, в яких умови спільного виділення металів створюються завдяки сполученню відповідних лігандів.

На цей час відомо про розробку більш, ніж 1000 подвійних і потрійних електролітичних сплавів, хоча практичне використання знайшли близько 50. Найбільше поширення отримали покриття сплавами на основі: міді (Cu-Zn і Cu-Sn), олова (Sn-Bi; Sn-Pb; Sn-Zn; Sn-Ni), золота і срібла (Ag-Sb; Au-Co; Au-Ni), сплавів нікелю (Ni-Pd; Ni-Co).

6.2. Електролітичні покриття сплавами на основі міді

6.2.1. Сплав мідь-цинк

Залежно від вмісту міді розрізняють білу латунь (5–20 % міді), жовту латунь (60–80 % міді) і томпак, або червону латунь (88–95 % міді). Електролітичним способом наносять головним чином покриття жовтою латунню. Вони мають міцне зчеплення з основним металом, добре поліруються, їх колір залежно від складу змінюється від сіро-зеленого до золотисто-жовтого. Покриття товщиною 3–5 мкм застосовують як підшар перед гумуванням для забезпечення зчеплення поверхні сталевих і алюмінієвих виробів з гумою при гарячому пресуванні. Латунні покриття золотисто-жовтого кольору використовують для захисно-декоративного оздоблення «під золото» металевих виробів (меблевої фурнітури, арматури світильників, металевої галантереї тощо).

Через велику різницю стандартних потенціалів міді й цинку для одержання покриттів сплавом мідь-цинк застосовують тільки комплексні електроліти. Потенціали виділення цих металів можна зблизити шляхом зв'язування більш позитивного компонента – міді в міцні комплекси, що розряджаються зі значним гальмуванням. При осадженні латунних покриттів ці умови найкраще виконуються в ціанідних або полілігандних електролітах. Склади електролітів латунювання наведені в табл. 6.1.

Ціанідні електроліти. Основними компонентами ціанідних електролітів є комплексоутворювачі – мідь і цинк, які вводяться у вигляді ціанідів, і ліганд – ціанід натрію.

При взаємодії основних компонентів у розчині утворюються ціанідні комплекси міді $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ($K_n = 10^{-24}$) і цинку $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ($K_n = 10^{-19}$).

Таким чином, більш позитивний метал – мідь знаходиться в міцнішому комплексі. До того ж, виділення цинку в сплав відбувається з деполіаризацією, а міді – з надполіаризацією. Завдяки цьому ціанідні електроліти залишаються неперевершеними щодо стабільності складу сплаву в широкому діапазоні густин струму. Для створення лужного середовища та підвищення електропровідності в електроліт додають їдкий натр. Як додатковий депасиватор анодного процесу деякі ціанідні електроліти містять сегнетову сіль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$.

Таблиця 6.1 – Електроліти для осадження покриттів сплавом мідь-цинк

Компоненти і режим осадження покриттів	Номер електроліту і концентрація компонентів, г/дм ³			
	1	2	3	4
CuCN	15–25	32–45	50–65	–
Zn(CN) ₂	7–11	32–45	5–7	–
NaCN (вільн.)	8–12	7–11	8–12	–
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	10–30	–	–	–
Na ₂ SO ₄	5–10	–	–	–
NaOH	–	–	25–35	–
KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	–	–	40–45	–
NH ₄ OH	–	–	0,3–1,0	–
CuSO ₄ ·5H ₂ O	–	–	–	1–1,5
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	–	–	–	50–60
K ₄ P ₂ O ₇	–	–	–	250–300
KH ₂ PO ₄	–	–	–	1–10
Температура, °С	15–30	60–70	50–55	18–25
Густина струму, А/дм ²	0,1–0,3	1,2–1,5	2–3	0,5–1,0
Швидкість осадження, мкм/хв	0,04–0,1	0,25–0,3	0,4–0,6	0,06–0,11

В ціанідних електролітах (№ 1–3) мідь знаходиться в одновалентному стані. На катоді відбувається спільний розряд комплексних іонів $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ і $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ з утворенням сплаву типу жовта латунь. Електроосадження сплаву супроводжується виділенням водню. Катодний вихід за струмом знаходиться в межах 75–80 %. Осади мають золотисто-жовтий колір. Анодний процес полягає в розчиненні латунних анодів із сплаву Л63. Вибір цього сплаву пояснюється тим, що його склад відповідає складу катодного осаду. Якщо електроліт експлуатується без підігріву, то катодні густини струму і швидкість нарощування невеликі (електроліт № 1). Продуктивність може бути підвищена при підігріві розчину до 60–70 °С і збільшенні концентрації металів (електроліт № 2). Проте підвищення температури погіршує стабільність електроліту, збільшує швидкість накопичення в ньому карбонатів. Присутність вільного ціаніду в розчині є обов'язковою для забезпечення активного стану анодів і стабілізації складу сплаву. Якщо концентрація міді в розчині значно перевищує концентрацію цинку, відбувається осадження сплаву із вмістом міді 90 % (електроліт № 3). У цьому випадку як аноди використовують сплав Л90. З метою покращення якості осадів у ціанідних розчинах застосовують реверсування струму зі співвідношенням катодного й анодного періодів 10:1 с.

Полілігандний електроліт. Для заміни ціанідних розчинів в НТУ “ХПІ” розроблено полілігандний електроліт латунювання (табл.6.1, розчин № 4). Він дозволяє осаджувати напівблискучі золотисто-жовті покриття сплавом «жовта латунь» із вмістом міді 68–72 %. На катоді відбувається спільний розряд змішаних комплексів міді і пірофосфатних комплексів цинку, а також виділення водню. Швидкості осадження латунних покриттів в полілігандному і ціанідному електролітах при роботі без підігріву приблизно однакові. Аноди застосовують нерозчинні зі сталі ЕІ943 або Х18Н9Т. Використання розчинних анодів призводить до зміни складу сплаву і кольору покриттів, поверхня яких стає різнотонною. Це пояснюється більш високими анодними виходами за струмом у порівнянні з катодними, внаслідок чого в розчині швидко підвищується вміст міді і порушується співвідношення концентрацій міді і цинку, необхідне для осадження сплаву заданого складу. При використанні нерозчинних анодів вміст міді і цинку в електроліті коригується додаванням розчинів їхніх сульфатів. Електроліт має високі буферні властивості завдяки буферній дії іонів H_2PO_4^- . Тому якість покриттів не змінюється при тривалому електролізі. Латунюванню можуть бути піддані деталі як зі сталі, так і з цинкових сплавів. Обробку проводять на підвісках при перемішуванні електроліту рухом катодних штанг зі швидкістю 30–50 кол/хв або в обертальних установках з частотою 12–18 об/хв.

Для осадження латунних покриттів, декоративний зовнішній вигляд яких не є обов’язковим, іноді застосовують монолігандні електроліти на основі пірофосфату натрію. Суттєвим недоліком цих електролітів, як і всіх електролітів, що використовують $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, є нестабільність, схильність до кристалізації і випадання осадів в об’ємі електроліту внаслідок малої розчинності натрієвої солі пірофосфату. До складу електроліту входять (г/дм³): $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 4,8–6,2; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 4,4–6,0; $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ – 50–60; $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 10–15; H_3BO_3 – 4–5. При кімнатній температурі і густині струму 0,7–0,8 А/дм² осаджуються матові, бархатисті осадки неоднорідні за кольором, але придатні для використання як прошарок перед гумуванням сталевих поверхні з метою поліпшення зчеплення гуми з основою. Анодом служить сплав Л70.

6.2.2. Сплав мідь-олово

Електролітичні покриття сплавами мідь-олово (бронзові покриття) осаджують двох видів – білу і жовту бронзу (вміст міді 60 і 88 % відповідно). Бронзові покриття поліруються до дзеркального блиску, мають міцне зчеплення з основним металом, пластичні. Покриття жовтою бронзою використовують

для захисно-декоративного оздоблення “під золото” металевих виробів, як антифрикційні – при виробництві підшипників, а також як підшар перед хромуванням. Покриття жовтою бронзою доцільно використовувати для місцевого захисту деталей при азотуванні, оскільки вони краще запобігають дифузії азоту в сталь, ніж мідні чи олов’яні покриття такої ж товщини.

Покриття білою бронзою мають сріблястий колір, гарний зовнішній вигляд, значну твердість та зносостійкість. Хоча за електричними властивостями біла бронза дещо поступається сріблу та міді, проте вона має стабільне значення перехідного опору. Ці покриття використовують для підвищення зносостійкості електричних контактів, під пайку. Як захисно-декоративні покриття білою бронзою наносять на столові прилади, музичні духові інструменти та ін.

Електроліти бронзування. Для бронзування, як і для латунювання, через значну різницю стандартних потенціалів міді і олова застосовують тільки комплексні електроліти. Промислове використання отримали ціанідно-станнатні електроліти. Основними компонентами електролітів є ціанід міді, олов’янокислий натрій (комплексоутворювачі) і ціанід калію та їдкий натр (ліганди). Мідь у розчині зв’язана в ціанідні комплекси $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, а олово – в гідроксокомплекси (станнатні) $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$. Склад сплаву головним чином визначається співвідношенням концентрацій комплексоутворювачів – міді й олова у розчині. Він також залежить від концентрацій вільних лігандів: при збільшенні концентрації ціаніду калію знижується вміст міді в сплаві, а при зростанні концентрації їдкого натру – падає вміст олова.

Покриття білою бронзою (60 % Cu, 40 % Sn) осаджують з електроліту, який містить (г/дм³): 100–125 натрію *m*-олов’янокислого, 15–22 ціаніду міді, 15–25 ціаніду калію, 14–16 їдкого натру. Режим обробки: $T = 60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$, катодна густина струму 1,5–3,0 А/дм². Аноди використовують нерозчинні – нікелеві або зі сталі 12Х18Н9Т.

Для нанесення покриттів жовтою бронзою (88% Cu, 12% Sn) рекомендується електроліт складу (г/дм³): 30–55 натрію метаолов’янокислого, 27–37 ціаніду міді, 20–25 ціаніду калію, 8–10 їдкого натру.

Режим обробки: $T = 60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$, катодна густина струму 1–3 А/дм². Аноди розчинні, з жовтої бронзи. Можна також застосовувати мідні й олов’яні аноди з роздільним регулюванням струму, який на них подається. Анодна густина струму на мідному аноді повинна бути не більшою за 1 А/дм², а на олов’яному – 2–2,5 А/дм². У цьому випадку слід пам’ятати, що олов’яні аноди потребують

попереднього формування – утворення на їх поверхні плівки жовто-зеленого кольору, як і в лужних електролітах олов'янування.

За продуктивністю ці електроліти приблизно однакові. Складність їх експлуатації полягає в тому, що вони недостатньо стійкі. Мідь в розглянутих електролітах має нижчий ступінь окиснення Cu(I), а олово – вищий Sn(IV). Це є причиною перебігу окиснювально-відновних реакцій, в результаті яких у розчині утворюються двовалентні іони олова Sn(II), присутність яких негативно позначається на якості осадів, аналогічно описаному для станатних електролітів олов'янування. В останніх Sn (II) окиснюють до Sn (IV) додаванням пероксиду водню, але це небажано для розчинів, що містять ціанід і одновалентну мідь, оскільки може викликати їх окиснювання. Експлуатація електролітів бронзування за високих температур (60–70 °C) також не сприяє їхній стійкості.

Спроби заміни ціанідно-станатних електролітів комплексними безціанідними поки що не дали позитивних результатів через низьку стабільність розчинів.

6.3. Електролітичні сплави олова

6.3.1. Сплави олово-свинець і олово-вісмут

Електролітичні сплави олова застосовують переважно як функціональні покриття. Зі сплавів олова для осадження гальванічних покриттів найбільше поширення отримали олово-свинець і олово-вісмут, які поліпшують паяння поверхні та тривалий час зберігають здатність до пайки, а також олово-кобальт, олово-нікель і олово-цинк, що відрізняються більш високою твердістю і корозійною стійкістю.

Основне призначення покриттів цими сплавами – надання поверхні властивості паятися з одночасним захистом від корозії. Склад олов'яно-свинцевого сплаву можна варіювати в широкому діапазоні, що дозволяє отримувати покриття такого ж складу, як і олов'яно-свинцеві припої. Питома електропровідність електролітичних сплавів аналогічна цій характеристиці золотих покриттів. Покриття сплавом олово-свинець забезпечують сталий перехідний опір при змінах тиску в місцях контакту.

Електролітичний сплав олово-вісмут допускає дуже вузький інтервал вмісту вісмуту – 0,5–2,5 %. Якщо вміст вісмуту менший за 0,5 %, його позитивний вплив майже не виявляється. На відміну від олов'яних покриттів на покриттях сплавами олова не відбувається утворення нитковидих кристалів

(віскерів), вони мають нижчу температуру плавлення, триваліший час зберігають здатність до паяння.

Відповідно до директиви Євросоюзу 2002/95/ЄС з 1 липня 2006 року заборонено використання свинцю в виробках електронної промисловості на території Євросоюзу. Тому перед виробниками виникло ряд проблем, які пов'язані з необхідністю використання компонентів, друкованих плат і матеріалів (флюсів, припоїв, покриттів), які відповідають вимогам RoHS.

При запровадженні нового процесу паяння використовують нові паяльні пасти і припої на основі олова – Sn–Ag_{3,7}–Cu_{0,7} (Sn = 95,6 %), при цьому температура паяння збільшується до 217 °С замість 183 °С, яка використовується тепер. Для України ця проблема актуальна тим, що внутрішній ринок Євросоюзу є одним із самих пріоритетних ринків українських виробників і ринок цей надзвичайно великий. Виробляти продукцію, яка буде заборонена до використання на ринку ЄС, нерозумно. Великий ринок Близького Сходу, Азії, Африки і Америки без обмежень RoHS потенціально залишається для нас відкритим. У зв'язку з цим використання сплавів, які містять свинець, можливе протягом значного періоду.

Електроліти для осадження покриттів сплавом олово-свинець. Для осадження сплавів олова зі свинцем (О-С) використовують борфторидні, сульфаматні, пірофосфатні, фенолсульфонові та інші електроліти. Найбільш широке промислове застосування отримали борфторидні електроліти.

Стандартні потенціали олова і свинцю мають близькі значення – різниця складає лише 10 мВ. Виділення цих металів з розчинів їх простих іонів відбувається приблизно з однаковою електродною поляризацією, тому сумісне осадження олова і свинцю досягається без ускладнень. Залежно від співвідношення концентрацій олова і свинцю в електроліті, можуть бути отримані сплави з широким інтервалом вмісту як першого, так і другого металу. В зв'язку з цим концентрації борфторидів олова і свинцю в електроліті можуть змінюватися в значних межах (табл.6.2, електроліти № 1–3).

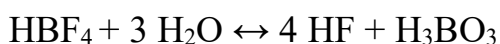
Таблиця 6.2 – Електроліти для осадження покриттів сплавами олово-свинець

Компоненти і режим осадження покриттів	Номер електроліту і концентрація компонентів, г/дм ³			
	1	2	3	4
Sn(BF ₄) ₂	60–88*	65–74*	23–42*	12–8*
Pb(BF ₄) ₂	6–10*	18–25*	35–60*	5–9*
HBF ₄ вільн.	50–100	50–100	40–100	100–350
H ₃ BO ₃ вільн.	25–40	25–40	25–40	5–15

Клей міздровий	0,5–1,0	1–2	3–5	–
Гідрохінон	0,8–1,0	0,8–1,0	0,8–1,0	–
Синтанол ДС-10	–	60–70	–	5-15
Лимеда ПОС-1	–	–	–	0,4-0,8
КСН загальн.	–	–	–	40–50
Температура, °С	18–30	18–30	18–30	15-30
Густина струму, А/дм ²	1–2	1–2	1-2	2–4
Швидкість осадження, мкм/хв	0,5–1	0,5–1	0,5–1	1,0–2,0

Примітка. * Концентрацію вказано в перерахунку на метал

Покриття сплавом О-С(12), осаджуються з електроліту № 1, вміст олова складає 12 %. Такі покриття використовують як антифрикційні, вони дуже пластичні, запобігають заклинюванню гвинтових з'єднань, виконують роль мастила при штампуванні. Концентрація олова в даному розчині найменша. В електроліті № 2 концентрацію олова збільшують вдвічі без істотної зміни концентрації свинцю, відповідно зростає вміст олова в складі сплаву. Цей електроліт рекомендується для осадження сплаву О-С(20), який містить 20 % олова. Найбільше розповсюдження отримав електроліт № 3 для нанесення покриття сплавом О-С(60), які використовуються при пайці виробів. З даного електроліту осаджується сплав евтектичного складу – 60 % олова і 40 % свинцю. Сплав такого складу має найнижчу температуру плавлення $t_{пл.} = 183$ °С. Це дозволяє вести паяння радіоелектронних приладів і елементів на друкованих платах на хвилеутворюючих пристроях, що усуває перегрів паяних місць. Концентрації олова і свинцю в розчині приблизно однакові. Окрім борфторидів олова та свинцю до складу всіх електролітів входять борфторидна і борна кислоти. Їх концентрації в усіх електролітах однакові. Борфторидна кислота підвищує електропровідність, запобігає гідролізу солей металів, підвищує стабільність електроліту. Борна кислота перешкоджає гідролізу борфторидної кислоти



Для одержання щільних дрібнокристалічних, але матових осадів, в розчин обов'язково вводять поверхнево-активні речовини: міздровий клей (0,5–5 г/дм³) і гідрохінон (0,8–1,0 г/дм³). Замість клею допускається введення 1–2 г/дм³ пептону. Гідрохінон також запобігає окиснюванню Sn(II) до Sn(IV). Без органічних добавок отримати якісні покриття неможливо, оскільки обидва

метали виділяються з незначною перенапругою. Вихід за струмом близький до теоретичного.

Блискучі покриття осаджуються, якщо в електроліт, замість клею і гідрохінону ввести ПАР синтанол ДС-10 (5–15 г/дм³) і блискоутворювач Лімеда ПОС-1 (0,3–0,8 г/дм³). Значення рН при цьому повинно бути нижче 1, обробку проводять як в обертальних установках (густина струму 1–3 А/дм²), так і на підвісках при перемішуванні електроліту рухом катодних штанг зі швидкістю 1,5–3 м/хв. Електроліти потребують періодичної фільтрації. Залежно від концентрацій металів і борфторидної кислоти в розчині змінюються і значення густин струму, виходів за струмом і швидкостей осадження покрить. Більш висока концентрація борфторидної кислоти в розчинах для осадження блискучих покрить сприяє покращенню розсіювальної здатності, що дає підставу рекомендувати ці електроліти для деталей складної конфігурації. До того ж блискучі покриття триваліше зберігають здатність до паяння.

Склад електроліту для осадження блискучих покрить сплавом О-С(60) наведено в табл. 6.2 (електроліт № 4).

Для анодів використовують сплав олово-свинець складу, що відповідає тому, який осаджується на катоді або роздільні аноди зі свинцю і олова, що не містять сурми. Аноди поміщають в чохли з хлоринової, лавсанової або поліпропіленової тканини. Анодна густина струму 1–2 А/дм².

На кафедрі технічної електрохімії НТУ"ХП" розроблено сульфаматний електроліт для осадження сплаву О-С(60), який забезпечує однорідність складу сплаву по поверхні деталей складної конфігурації. Склад електроліту (г/дм³): Sn(NH₂SO₃)₂ – 35–73, Pb(NH₂SO₃)₂ – 14–30, NH₂SO₃H – 50–100, сульфоексидату натрію – 1–2, оксиетилованого жирного спирту – 0,5–1,0. Режим роботи: T = 15–30 °С, катодна густина струму j_к = 1–4 А/дм². З даного електроліту осаджуються світлі дрібнокристалічні покриття, причому здатність покрить до пайки стабільна і не залежить від терміну експлуатації електроліту. Сульфаматний електроліт на відміну від борфторидного не містить токсичних і агресивних компонентів, стабільний в експлуатації, склад сплаву не змінюється в широкому діапазоні густин струму.

Серед комплексних електролітів для нанесення покрить сплавом олово-свинець заслуговує уваги полілігандний електроліт, розроблений на кафедрі технічної електрохімії НТУ"ХП". Полілігандний електроліт містить (г/дм³): 50–60 SnCl₂ · 2H₂O, 16–20 PbCO₃, 220–250 K₄P₂O₇, 70–80 трилону Б, 15–25

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 25–35 тіосечовини, 5–8 гідразину гідрохлориду, 0,4–0,7 клею столярного. Електроліт працює при $T = 15\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$ і катодній густині струму $1\text{--}5\text{ А/дм}^2$. Метали в електроліті знаходяться у вигляді змішаних пірофосфатно-трилонатних комплексів, причому завдяки присутності пірофосфорної кислоти групи пірофосфату входять до координаційної сфери комплексів у протонованому стані. При розрядженні таких комплексів підлужування прикатодного шару не відбувається, отже утворення гідроксидів металів і включення їх в катодний осад неможливе. В результаті осаджується сплав типу «твердий розчин» з не викривленою кристалічною ґраткою, що обумовлює хорошу здатність до пайки та відсутність дифузії міді з основи в покриття. Покриття рівномірні за товщиною, однорідні за складом сплаву, тривалий час зберігають здатність до пайки, мають високу корозійну стійкість. Полілігандний електроліт характеризується високою стабільністю при експлуатації.

Електроліти для осадження покрить сплавом олово-вісмут. Для осадження покрить сплавом олово-вісмут (О-Ві) використовують переважно електроліти на основі простих гідратованих іонів. Стандартний потенціал вісмуту (+0,2 В) значно електропозитивніший за стандартний потенціал олова (–0,14 В). Хоча вісмут виділяється з більшою перенапругою, ніж олово, цього не достатньо для зближення потенціалів цих металів під струмом. Співосадження олова з вісмутом досягається як за рахунок низької концентрації солі вісмуту в розчині, так і внаслідок того, що вісмут включається в сплав на граничній густині струму. Матові покриття сплавом осаджуються з електроліту складу (г/дм³): 40–60 SnSO_4 , 100–110 H_2SO_4 , 0,5–1,5 $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, 4–5 препарату ОС-20. Режим обробки: температура $t = 15\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$, густина струму $j_k = 0,5\text{--}2,0\text{ А/дм}^2$. Вміст вісмуту в покритті від 0,2 до 2 %. Щоб уникнути контактного витиснення вісмуту електронегативною основою (сталь, алюміній), наносять підшар міді або нікелю. На початку обробки катодна густина струму повинна бути вдвічі більшою за робочу протягом 10 с. Аноди – олов'яні. Анодна густина струму в два рази менша за катодну. Аноди поміщають в чохли з тканини “хлорин”. Експлуатація електроліту пов'язана з рядом труднощів. На анодах за відсутності струму відбувається контактне виділення вісмуту, тому в перервах роботи їх слід виймати з електроліту. Оскільки концентрація солі вісмуту в розчині дуже мала, він швидко витрачається, в результаті чого вміст вісмуту в сплаві не є постійним.

Практично дуже часто треба вести коригування електроліту за вмістом вісмуту. Через виділення вісмуту в сплав на граничному струмі якість покриття низька.

Для отримання блискучих покриттів сплавом олово-вісмут замість препарату ОС-20 в електроліт вводять одну з композицій ПАР: перша з них містить формалін (3–5 г/дм³), синтанол ДС-10 або ДТ-7 (5–15 г/дм³) і блискоутворювач Лімеда Sn-2 (5–10 г/дм³); друга – включає формалін (5–6 г/дм³), ацетилацетон (3–4 г/дм³) і синтанол ДС-10 (3–5 г/дм³). Обов'язково потрібні перемішування електроліту і періодична фільтрація. Суттєвими недоліками електроліту є низька стійкість електроліту при експлуатації в результаті контактного витиснення вісмуту олов'яними анодами та окиснювання Sn(II) до Sn(IV) в об'ємі електроліту.

На кафедрі технічної електрохімії НТУ"ХП" розроблено полілігандний електроліт для осадження блискучих покриттів сплавом олово-вісмут, вільний від недоліків, властивих електролітам на основі простих гідратованих іонів. Олово в електроліті зв'язано в пірофосфатні, а вісмут – у змішані пірофосфатно-трилонатні комплекси, тобто більш позитивний метал – вісмут знаходиться в міцнішому комплексі. Завдяки цьому створюються умови сумісного виділення металів на катоді. В полілігандному електроліті відсутнє контактне витиснення вісмуту основою та олов'яними анодами, а також гальмується шкідлива реакція окиснювання Sn(II) до Sn(IV). Склад електроліту (г/дм³): 50–70 SnCl₂·2H₂O, 0,25–1 BiCl₃, 250–300 K₄P₂O₇, 8–12 гідразину гідрохлориду, 0,25–2 клею столярного, 0,05–0,8 блискоутворювача АВТД, рН = 6–6,5.

Режим роботи: температура T = 15–30 °С, густина струму j_k = 1–4 А/дм². Перемішування механічне. Вміст вісмуту в сплаві 0,35–2 %.

6.3.2. Сплави олово-нікель, олово-цинк

Покриття сплавом олово-нікель (О-Н) надають властивості паятися поверхні мідних і сталевих деталей з одночасним захистом від корозії. Покриття мають гарний зовнішній вигляд – рожевий відтінок, підвищену твердість та зносостійкість, не тускніють на повітрі. При тривалому зберіганні та експлуатації на покриттях сплавом олово-нікель не спостерігається утворення нитковидих кристалів (віскерів). Сплав О-Н(65) з вмістом олова 65 % осаджують з електроліту, що містить (г/дм³): 45–50 SnCl₂ · 2H₂O, 250–300 NiCl₂·6H₂O, 60–70 NH₄F. Величина рН розчину повинна підтримуватися в межах від 2 до 3. Частина фториду амонію може бути замінена на фторид

натрію у співвідношенні 1 : 1. Режим роботи: температура $T = 40\text{--}50\text{ }^\circ\text{C}$, густина струму $j_k = 0,5\text{--}3,0\text{ А/дм}^2$. Анодами служить нікель або сплав відповідного складу. Можна застосовувати олов'яні та нікелеві аноди при роздільному підключенні струму при співвідношенні їх поверхонь від 1 : 5 до 1 : 10. Анодна густина струму $0,5\text{--}3,0\text{ А/дм}^2$. Утворення сплаву досягається за рахунок того, що більш електрододатний метал – олово знаходиться в розчині у вигляді фторидних комплексів SnF_4^{2-} ($K_n = 10^{-10}$), а більш електровід'ємний метал – нікель у вигляді простих гідратованих іонів.

Недоліком електроліту є нестійкість розчину і крихкість покрить. Через вірогідність розтріскування їх не рекомендується наносити на деталі, які при роботі піддаються багаторазовим перегибам.

На кафедрі технічної електрохімії НТУ "ХПІ" розроблено полілігандний електроліт для осадження покриття сплавом олово-нікель з вмістом нікелю 10–12 %. Зближення потенціалів металів досягається завдяки тому, що олово в сплав виділяється з пірофосфатних, а нікель – зі змішаних пірофосфатно-гліцератних комплексів. Покриття сплавом такого складу використовують у виробництві друкованих плат. Вони добре паяються, температура пайки не перевищує $260\text{ }^\circ\text{C}$, тривалий час зберігають здатність до пайки, за своїми експлуатаційними та електричними характеристиками повністю відповідають вимогам до покрить, які застосовуються в контактних пристроях. Дрібнокристалічні напівблискучі покриття осаджуються з електроліту складу (г/дм³): 300–350 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 20–25 SnCl_2 , 20–25 NiCl_2 , 20–25 гліцину, 10–15 LiCOOH , $\text{pH} = 8\text{--}8,5$. Режим роботи: температура $T = 15\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$, густина струму $j_k = 1\text{--}2\text{ А/дм}^2$.

Покриття сплавом олово-цинк (О-Ц) з вмістом олова 70–80 % відрізняються більш високими захисними властивостями в умовах атмосферної корозії в порівнянні з цинковими покриттями. До того ж вони добре паяються, що обумовило їх використання в радіоелектронній техніці. Для осадження сплаву олово-цинк використовують комплексні електроліти. Найбільше поширення отримав електроліт, в якому олово знаходиться у вигляді – гідроксокомплексів $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$, а цинк – ціанідних комплексів $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$. До електроліту входять комплексоутворювачі (сполуки олова та цинку) і ліганди – їдкий натр і ціанід калію. Сплав олово-цинк, який містить 70 % олова осаджують з електроліту складу (г/дм³): 65–77 SnCl_4 , 4–6 ZnO , 40–50 KCN , 5–10 NaOH . Режим роботи: $T = 65\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$, катодна густина струму $j_k = 2\text{--}3\text{ А/дм}^2$. Завантаження і розвантаження деталей здійснюють під струмом. Аноди – сплав

О-Ц (70). Анодна густина струму 1–1,5 А/дм². Для уникнення розчинення анодів з утворенням Sn(II) їх спочатку піддають формуванню при густині струму 3–5 А/дм². Призначення формування аналогічно описаному для лужних електролітів олов'янування.

На кафедрі технічної електрохімії НТУ "ХПІ" розроблено комплексний безціанідний електроліт для осадження покриттів сплавом олово-цинк з вмістом олова 70–80 %. Зближення потенціалів металів досягається в результаті зв'язування олова (більш електрододатного металу) в цитратні комплекси, а цинку (більш електровід'ємного металу) – в аміакатні комплекси. Склад електроліту (г/дм³): 4–6 ZnO, 40–45 SnCl₂·2H₂O, 90–100 NH₄Cl, 100–110 Na₃C₆H₅O₇, 1–2 столярного клею, 4–5 синтанолу ДС-10. Режим роботи: температура T = 15–30 °C, катодна густина струму j_k = 1–3 А/дм². Аноди – зі сплаву олово-цинк відповідного складу або роздільні – олов'яні та цинкові. Олово в електроліті знаходиться у двовалентному стані, тому спеціальної підготовки анодів, як в попередньому розчині, не треба. Вихід за струмом знаходиться в межах 90–95 %. Електроліт стабільний в роботі, забезпечує осадження покриттів, склад яких практично не змінюється в рекомендованому інтервалі густини струму.

6.4. Сплави на основі нікелю

Електрохімічним способом можна співосадити нікель з багатьма металами, наприклад з міддю, цинком, оловом, хромом, залізом, кобальтом та ін. Найбільше практичне застосування знайшли покриття сплавами нікелю з кобальтом і залізом завдяки спеціальним магнітним властивостям, якими визначаються ці покриття.

Сплав нікель-кобальт. Для отримання сплаву нікель-кобальт використовують переважно електроліти на основі простих гідратованих іонів. В простих електролітах нікель і кобальт мають близькі значення потенціалів виділення, оскільки їх стандартні потенціали розрізняються незначно

$$E_{0\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}} = -0,25 \text{ В}, E_{0\text{Co}^{2+}/\text{Co}} = -0,28 \text{ В},$$

метали знаходяться в одній групі за величиною перенапруги. Тому немає необхідності в застосуванні комплексних електролітів.

Сплав нікель-кобальт, який містить 30 % нікелю, має високу коерцитивну силу і належить до магнітотвердих матеріалів. Покриття таким сплавом використовуються для запису інформації в елементах пам'яті ЕОМ,

для запису звуку, при виготовленні магнітопроводів. Покриття сплавом Ni-Co(30) можуть бути отримані з електроліту, що містить (г/дм³): 110–120 NiSO₄·7H₂O, 130–140 CoSO₄·7H₂O, 10–15 KCl, 20–30 H₃BO₃. Хлорид калію виступає депасиватором анодного процесу, борна кислота – буфером для підтримки сталості рН, який повинний складати від 4 до 5. Електроліт працює при температурі T = 40–60 °C і катодній густині струму 1–2 А/дм². Швидкість осадження покрить 0,12–0,24 мкм/хв. Аноди – нікелеві та кобальтові пластини з роздільним живленням електричним струмом. При роботі електроліту необхідна його періодична фільтрація. Одержувані покриття мають високі внутрішні напруги і можуть розтріскуватися.

Тверді покриття сплавом Ni-Co з вмістом нікелю 85–95 % осаджують з електроліту складу (г/дм³): 300–350 NiSO₄·7H₂O, 8–12 CoSO₄·7H₂O, 20–25 H₃BO₃, 4–6 NaCl. Величина рН підтримується в межах 5–6. Режим роботи: температура T = 20–25 °C, густина струму 1–2 А/дм², швидкість осадження 0,12–0,24 мкм/хв.

Для одержання покрить значної товщини (в гальванопластиці) доцільніше застосовувати сульфаматний електроліт, який містить (г/дм³): 425–435 Ni(NH₂SO₃)₂, 24–26 Co(NH₂SO₃)₂, 4–10 NiCl₂·6H₂O, 30–35 H₃BO₃, 0,1–0,5 лаурилсульфату натрію. Величина рН складає 3,5–3,8. Режим роботи: температура T = 50–55 °C, густина струму 3–10 А/дм². Покриття з цього електроліту пластичні та мають низькі внутрішні напруги.

Сплав нікель-залізо. Найбільший інтерес являє сплав, відомий під назвою пермалой. Сплав містить 80 % нікелю і 20 % заліза. За своїми магнітними характеристиками цей сплав відноситься до магнітом'яких матеріалів (має низьку коерцитивну силу). Електроліти для осадження сплаву готують на основі сульфатів нікелю і заліза або хлоридів цих металів. Незважаючи на те, що залізо має електровід'ємніший потенціал, ніж нікель, його концентрація в розчині в десятки разів менша за концентрацію нікелю. Це пояснюється тим, що залізо в сплав виділяється з деполяризацією, і при підвищенні його концентрації сплав збагачується на залізо.

Сульфатний електроліт для осадження сплаву нікель-залізо має такий склад (г/дм³): 212 NiSO₄·7H₂O, 15 FeSO₄·7H₂O, 60 MgSO₄, 25 H₃BO₃, 0,5–1,0 сахарину, 0,4 лаурилсульфату натрію. Електроліт працює за низьких значень рН (2,7–2,9) з метою запобігання гідролізу солей заліза. Режим осадження сплаву: температура t = 15–30 °C, густина струму j_k = 0,5–1 А/дм². При експлуатації електроліту спостерігається окиснювання Fe(II) до Fe(III), чим

пояснюється низька стабільність електроліту. Застосування солей тривалентного заліза призводить до значного зниження виходів за струмом і швидкості осадження, але стабілізує склад розчину і сплаву. Крім того, недоліком цього електроліту є неможливість одержання сплаву з однорідним складом по товщині покриття.

Значно кращими показниками характеризується комплексний електроліт для осадження покриття типу пермалой, розроблений на кафедрі технічної електрохімії НТУ "ХПІ". Електроліт дозволяє стабілізувати склад сплаву по товщині покриття і забезпечити осадження покриття з вмістом нікелю біля 80 %. Нікель в електроліті знаходиться в пірофосфатних, а залізо – в саліцилатних комплексах. Залізо має ступінь окиснення +3. До складу електроліту входять такі компоненти (г/дм³): 70–75 NiCl₂·6H₂O, 1,7–2 FeCl₃, 15–20 саліцилату натрію, 300–330 пірофосфату калію. Режим роботи: температура електроліту 50 °С, густина струму 5–10 А/дм², рН = 9–9,5. Покриття сплавом нікель-залізо типу пермалой може бути отримано навіть у тонких прошарках товщиною менше 0,1 мкм (магнітні плівки).

6.5. Електролітичні сплави благородних металів

Серед сплавів благородних металів, що осаджуються електролітичним способом, промислове використання мають покриття сплавами срібло-сурма (Ср-Су), золото-кобальт (Зл-Ко), золото-нікель (Зл-Н) і нікель-паладій (Н-Пд). Призначення цих покриттів – підвищення твердості, зносостійкості покриттів, економія благородних металів.

Покриття сплавом срібло-сурма осаджують з ціанідних розчинів (табл.6.3, електроліти № 1, 2). Срібло в електроліт вводять у вигляді диціаноаргентата калію KAg(CN)₂, сурму – у вигляді триоксиду або антимонілівнінокислого калію.

Вміст срібла в покритті складає 99–99,5 %. Аноди застосовують срібні, а вміст сурми в розчині коригують за даними хімічного аналізу. В процесі експлуатації в результаті карбонізації вміст K₂CO₃ в електроліті зростає. Гранично допустиме значення складає 100 г/дм³.

Осадження сплаву проводиться за умови руху катодних штанг або в оберտальних установках при густині струму 0,4–0,7 А/дм². Рекомендується періодична або безперервна фільтрація електроліту. Покриття осаджуються дрібнокристалічними, але матовими. Для одержання блискучих покриттів у

розчин № 1 вводять селен у кількості 0,001–0,005 г/дм³ і диспергатор НФ до 0,08–1,125 г/дм³ (у перерахунку на безводну речовину). При цьому концентрацію ціаніду калію підвищують до 135–160 г/дм³, а концентрацію антимонілівнінокислового калію знижують до 1,5–3,0 г/дм³.

Ціанід калію забезпечує зв'язування срібла в комплекси, полегшує розчинення анодів, покращує дрібнокристалічність покриттів і розсіювальну здатність, але зі збільшенням концентрації KCN знижується вихід за струмом і швидкість осадження. Тартрат калію-натрію (сегнетову сіль) використовують як ліганд для утворення комплексів сурми. Гідроксид калію покращує електропровідність і гальмує гідроліз KCN з утворенням HCN. Диціаноаргентат калію може бути замінений нітратом срібла з відповідним перерахунком вмісту KCN. В електроліті № 2, де відсутній вільний ціанід, роль депасиватора анодів виконує KCNS.

В електроліти для осадження покриттів сплавами золота іони золота вводяться у вигляді диціаноаурату калію KAu(CN)₂ (табл.6.3, електроліти № 3–5). Електроліт № 3 призначений для одержання покриттів сплавом Зл-Ко з вмістом золота 98,5 %, а електроліти № 4 і № 5 – для осадження покриттів сплавом золото-нікель з вмістом золота 99,7 і 94 % відповідно.

Таблиця 6.3 – Електроліти для осадження покриттів сплавами благородних металів

Компоненти і режим осадження покриттів	Номер електроліту і концентрація компонентів, г/дм ³					
	1	2	3	4	5	6
Ag (метал)	25–42	35–50	–	–	–	–
Au (метал)	–	–	8-10	8-10	5–7	–
PdCl ₂	–	–	–	–	–	18–22
Sb ₂ O ₃	–	20–30	–	–	–	–
CoSO ₄ · 7H ₂ O	–	–	6,5–8,0	–	–	–
NiSO ₄ · 7H ₂ O	–	–	–	4,5–9,5	40–60	–
Ni (метал)	–	–	–	–	–	25–30**
KCN вільний	50–70	–	–	–	–	–
K ₂ CO ₃	20–30	20–30	–	–	–	–
KOH	5–10	–	–	–	–	–
KCNS	–	200–250	–	–	–	–
Калій цитрат однозаміщений KН ₂ С ₆ Н ₅ О ₇	–	–	50–70	30–40	80–100	–

Лимонна кислота $\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	–	–	–	30–40	80–100	–
NH_4Cl	–	–	–	–	–	20–30
Сегнетова сіль $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	50–60	50–60	–	–	–	–
Температура, °C	15–30	18–30	20–30	20–30	40–50	–
РН	–	–	4,5–5,5	4,8–5,5	4,1–4,4	8,8–9,4
Густина струму, А/дм ²	0,5–1,5	0,5–1,2	0,5–0,7	0,5–0,8	0,6–1,0	1,0–1,5

Примітка.* *Sb* вводиться у вигляді $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$;

** *Ni* вводиться у вигляді $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Лимоннокислий калій і лимонна кислота виконують такі самі функції, як і в електролітах золотіння. Як блискоутворювач в електроліт № 3 додають піперазин (шестиводний) у кількості 3–5 г/дм³, але при осадженні покриття у виробництві друкованих плат блискоутворювач не застосовують. З електролітів № 4, 5 блискучі покриття осаджуються без блискоутворювачів. Вміст лимонної кислоти в електроліті № 5 можна знизити до 50–70 г/дм³ і виключити зі складу лимоннокислий калій, але замість нього у розчин необхідно додати 40–60 г/дм³ трилону Б. Електроліт № 5 може бути використаний для обробки в обертальних установках при густині струму 0,1–0,3 А/дм².

Електроліти для осадження покриття сплавами золота рекомендується періодично фільтрувати. При здійсненні процесу на автоматичних установках фільтрація повинна бути безперервною. Як анод застосовують платинований титан.

При осадженні покриття сплавом паладій-нікель кількість паладію в покритті складає 20–25 % (табл.6.3, електроліт № 6). Склад електроліту відрізняється від застосовуваного для осадження одного паладію введенням хлориду нікелю, необхідного для одержання сплаву. Для покращення структури покриття до складу електроліту додають 0,3–0,5 г/дм³ сахарину. Обробку проводять при перемішуванні електроліту коливанням катодних штанг зі швидкістю 20–30 мм/с або струшуванням катодних штанг з частотою 15–20 ударів/хв. Таке перемішування сприяє видаленню пухирців водню, що виділяється спільно зі сплавом, і усуненню пітингу. Можливе застосування електроліту для осадження покриття і в обертальних установках при густині струму 0,7–1,0 А/дм². Аноди застосовують нерозчинні з графіту або

платинованого титану. Співвідношення анодної і катодної поверхонь повинно складати 3 : 1, анодна густина струму – 0,3–0,5 А/дм².

В останні роки проведена значна робота з удосконалення та систематизації основних гальвано-хімічних процесів, в яких використовуються високоефективні поверхнево-активні добавки.

У додатку 3,4 наведено перелік технологічних процесів і блискоутворюючих та інших добавок, які стосуються підготовки поверхні металів, нанесення покриттів металами та сплавами, одержання неметалевих неорганічних покриттів.

Контрольні запитання до розділу 6

- 1) Покриття якими сплавами можуть бути отримані електролізом водних розчинів?
- 2) Яким чином досягається сумісне осадження міді і цинку в сплав? З яких електролітів можна отримати електролітичні покриття латунню?
- 3) З яких електролітів можуть бути отримані електролітичні покриття сплавом мідь-олово (бронзою)?
- 4) Яким чином досягається сумісне осадження олова зі свинцем в сплав? Які електроліти для осадження сплаву олово-свинець найбільше використовуються?
- 5) Яким чином досягається сумісне осадження олова з вісмутом в сплав?
- 6) Яке призначення мають покриття сплавом олово-цинк? Які електроліти використовуються для одержання покриттів цим сплавом?
- 7) Яке призначення покриттів сплавом олово-нікель? Які електроліти використовуються для одержання покриттів цим сплавом?
- 8) Які сплави на основі нікелю отримали широке застосування? Які електроліти використовуються для осадження покриттів цими сплавами?
- 9) Які сплави благородних металів мають промислове використання і з якою метою ці сплави одержують?

7. НЕМЕТАЛЕВІ НЕОРГАНІЧНІ ПОКРИТТЯ

7.1. Оксидування алюмінію та його сплавів

До неметалевих неорганічних покриттів належать плівки, що утворюються при пасивуванні, фосфатуванні, наповненні оксидних покриттів, ематалюванні, тонуванні та інших процесах.

Зазначені покриття використовують в різноманітних галузях техніки для захисту металів і сплавів від корозії, поліпшення зносостійкості, електроізоляційних властивостей, надання спеціальних властивостей і гарного зовнішнього вигляду. В більшості випадків неметалеві неорганічні покриття – це оксидні плівки, сформовані на поверхні деталей хімічним або електрохімічним способом. Найбільш широке поширення одержали оксидні покриття на алюмінії, титані, магнієвих сплавах, фосфатні й оксидні покриття сталі.

Алюміній знаходить широке застосування в авіаційній, автомобільній, хімічній промисловості, будівництві і при виготовленні товарів народного споживання.

Поширення використання алюмінію стало можливим завдяки розробці надійних методів його захисту від корозії. Завдяки електронегативному потенціалу алюмінію і його сплави легко вступають у взаємодію з киснем повітря й утворюють природну оксидну плівку товщиною 0,02–0,1 мкм. Проте ця плівка, маючи дефекти і пори, не гарантує надійного захисту алюмінію від корозії. Вплив кисню, вологи, температури, неоднорідність складу металу і його поверхні перешкоджають утворенню щільної безпоруваної оксидної плівки на алюмінії.

Найбільш поширеними методами захисту алюмінію і його сплавів від корозії є: електрохімічне оксидування (анодування), хімічне оксидування, електрохімічні покриття, плакування тонким прошарком чистого алюмінію. З наведених методів найпоширенішим є анодування алюмінію і його сплавів у розчинах кислот.

Анодним оксидуванням (анодуванням) алюмінію і його сплавів називається одержання на поверхні металу оксидних плівок під дією електричного струму. Анодні плівки залежно від їх подальшого використання діляться на три групи:

– тонкі бар'єрні плівки з товщиною 0,1–1 мкм формують в електролітах, що не розчиняють оксид; їх використовують при виготовленні

електроізоляційних матеріалів;

– анодні плівки середньої товщини 1–50 мкм використовують головним чином при захисті алюмінію і його сплавів від корозії і при декоративному оздобленні виробів різноманітного призначення;

– товсті анодні оксидні плівки 50–300 мкм застосовують для захисту поверхні від зносу і стирання, тепло- і електроізоляції.

Анодуванню піддають алюміній і його сплави. Анодна плівка, що формується на поверхні електрода, складається з тонкого бар'єрного шару, який прилягає до металу і поруватого зовнішнього шару. Поруватий шар утворюється в результаті часткового розчинення бар'єрного шару під дією електроліту. Поруватість плівки залежить від агресивності електроліту. Бар'єрний шар має високий електричний опір. Він створює на поверхні алюмінію значний вентильний ефект з питомим опором 10^{11} Ом·см при пропусканні струму в напрямку від оксиду до алюмінію. Тому при анодуванні практично все падіння напруги визначається опором бар'єрного шару. Градієнт потенціалу при утворенні анодного оксиду не менше 10^7 В/см.

Утворення анодних оксидних плівок середньої і великої товщини обумовлено розчинною дією електроліту на бар'єрний оксидний шар, що руйнується вибірково. Руйнація і поновлення бар'єрного шару визначають особливості побудови оксидних плівок. У процесі оксидування товщина зовнішнього шару зростає внаслідок безперервного перетворення металу в оксид. По каналах зовнішнього шару оксиду електроліт надходить до бар'єрного шару. Одночасно проходить гідратація оксиду й утворення його гідратованих кристалічних форм. Крім гідратації має місце сорбція електроліту, частина якого утримується оксидом і впливає на властивості отриманих плівок.

Товщина оксидної плівки залежить від співвідношення двох взаємно протилежних процесів: електрохімічного окиснення алюмінію і хімічного розчинення оксиду. Швидкість формування оксиду підпорядковується закону Фарадея і визначається густиною струму, швидкість розчинення – природою електроліту і температурою в зоні реакції. На початку процесу анодування швидкість першого процесу більша, але через деякий час плівка оксиду з боку електроліту стає все більш пухкою. Це призводить до зростання швидкості її розчинення. Ріст плівки припиняється, коли швидкості утворення і розчинення плівки стають однаковими. При формуванні анодної оксидної плівки як другорядні процеси мають місце газовиділення, гідратація оксиду і впровадження аніонів електроліту до складу оксиду.

На практиці не вигідно досягати граничних товщин плівки, оскільки при цьому швидкість її росту уповільнюється, погіршуються механічні властивості, зростають втрати електрики. Підвищення густини струму можливе лише до значень, при яких не відзначається перегрів анода і, як наслідок, зниження товщини плівки. Найбільш діючим чинником щодо підвищення товщини плівки є зниження температури електроліту, оскільки анодування супроводжується значним виділенням тепла. Поблизу бар'єрного шару температура підвищується понад 120 °С.

Для одержання товстих плівок анодування здійснюють при охолодженні електроліту і деталей.

До побічних процесів, що мають місце при анодуванні алюмінію і його сплавів, слід віднести утворення незначної кількості кисню на аноді (0,17–0,33 %). В дефектних місцях оксидної плівки можливо виділення водню в результаті взаємодії алюмінію з кислотою. Кількість електрики, яка йде на побічні процеси, настільки незначна, що в промислових умовах анодний вихід за струмом приймається рівним 100 % без урахування хімічного розчинення утвореної оксидної плівки. За рахунок розчинення анодної оксидної плівки втрачається від 5 до 40 % електрики, що рівноцінно зменшенню виходу за струмом в межах 95–60 %.

Розрахунок часу одержання захисно-декоративного анодно-оксидного покриття τ , хв, товщиною до 25 мкм проводять за формулою

$$\tau = \frac{\delta \cdot \gamma \cdot 60}{k \cdot j \cdot BC},$$

де δ – товщина анодної оксидної плівки; γ – густина компактного оксиду алюмінію, 3,85 г/см³; k – електрохімічний еквівалент оксиду алюмінію, 0,634 г/А·год; j – густина струму, А/дм²; BC – вихід за струмом, %.

Властивості анодних оксидних плівок (АОП) на алюмінії і його сплавах визначають умови їх експлуатації. Найбільше значення мають поруватість, твердість, зносостійкість, тепло-, електроізоляційні і антикорозійні властивості анодних плівок.

Поруватість оксидних плівок характеризує об'єм пор, наявних у плівці, віднесений до об'єму всієї плівки. Вона залежить від типу сплаву, режиму електролізу і складу електроліту, і коливається для різноманітних сплавів від 10 до 40 %.

Твердість і зносостійкість оксидних плівок залежить від концентрації електроліту, температури і густини струму. З підвищенням концентрації і температури електроліту вона знижується. Зниження густини струму і використання перемінного струму також зменшують твердість анодного оксиду. Величина мікротвердості анодних оксидних плівок змінюється від 1500 кг/мм² на чистому алюмінії до 250–300 кг/мм² на технічних сплавах. Полірування оксидованої поверхні знижує знос і коефіцієнт тертя плівок. Насичення оксиду маслом істотно знижує знос і в деяких випадках доводить його до нуля.

Теплоізоляційні властивості оксидних прошарків на алюмінієвих сплавах вищі в порівнянні з неоксидованим металом. Так, теплопровідність оксиду алюмінію в 200–500 разів нижче, ніж у чистого алюмінію. Коефіцієнт теплового випромінювання анодованої поверхні в 10 разів вищий у порівнянні з чистим металом. Товсті АОП на алюмінієвих сплавах мають підвищену стійкість проти впливу високих температур, тому їх використовують для виготовлення анодованих виливниць для розливання алюмінієвих і магнієвих сплавів.

Електроізоляційні властивості оксидних плівок на алюмінії обумовлені високим питомим опором оксиду алюмінію. Електричний опір анодних оксидних плівок залежить від складу алюмінієвого сплаву, режиму оксидування, наступної обробки оксидних плівок, наповнення, умов експлуатації.

Анодні оксидні плівки в порівнянні з іншими ізоляційними покриттями мають суттєві переваги – високу адгезію, жаростійкість, теплопровідність, механічну і хімічну стійкість.

Антикорозійні властивості оксидних плівок визначають їх стійкість до хімічного впливу навколишнього середовища. Корозійна стійкість оксидованих алюмінієвих виробів різко зменшується в лужних середовищах і в присутності галоген-іонів. У розчинах, що містять іони металів, які контактено виділяються на алюмінії (мідь, срібло, ртуть), корозійна стійкість оксидованих алюмінієвих виробів зменшується. Збільшення поруватості і розтріскування також прискорюють корозійний процес через зниження ізоляції метал від корозійного середовища.

Для анодного оксидування алюмінію і його сплавів використовують велику кількість електролітів. Найбільше поширення в промисловості знайшло

анодування в розчинах сульфатної, хромової та щавлевої кислот. Електроліт вибирають залежно від призначення покриття.

Сульфатний електроліт (табл.7.1, розчини 1,2) використовують найбільш широко завдяки невеликій вартості та низьким робочим напругам. Анодні покриття з сульфатних розчинів – прозорі, поруваті, характеризуються високими захисними властивостями, мають твердість корунду, не відшаровуються від основи, легко наповнюються. Концентрація сульфатної кислоти знаходиться в межах 180–200 г/дм³, при більших концентраціях зростає швидкість розчинення плівки, зменшується її товщина.

Плівки товщиною 10–15 мкм отримують з електроліту № 1 при температурі $T = 18\text{--}24\text{ }^{\circ}\text{C}$, анодній густині струму $j_a = 1\text{--}2\text{ А/дм}^2$, напрузі $U = 12\text{--}24\text{ В}$ протягом 20–40 хв. Цей режим застосовують для одержання плівок, призначених для наступного забарвлення в органічних барвниках. В електроліті № 2 формують тверді оксидні плівки товщиною 50–100 мкм. Значна товщина анодної плівки зумовлена проведенням процесу при низьких температурах. В обох випадках як катоди використовують сталь марки 12Х18Н10Т або свинець.

Анодування в хромовій кислоті використовують для отримання щільних плівок товщиною 2–5 мкм, а також для ливарних сплавів і обробки деталей, які мають зварні з'єднання. Анодні оксидні покриття з цього електроліту відрізняються підвищеними захисними властивостями і не потребують додаткової обробки. Електроліт містить 90–100 г/дм³ хромового ангідриду (табл. 7.1, електроліт № 3). Анодування проводять при підвищеній температурі $T = 35\text{--}37\text{ }^{\circ}\text{C}$ і низькій анодній густині струму $j_a = 0,3\text{--}0,4\text{ А/дм}^2$. Початкова напруга на ванні становить 40–50 В, кінцева – 100 В. У порівнянні з анодуванням в сульфатній кислоті процес більш трудомісткий та менш економічний. Для отримання ематаль-плівок на алюмінії і його сплавах, які містять магній, марганець, до розчину хромового ангідриду додають 1–2 г/дм³ борної кислоти (табл.7.1, електроліт № 6). Катоди – сталь марки 12Х18Н10Т або свинець.

Анодування в щавлевій кислоті (табл. 7.1, електроліт № 4) застосовують для формування плівок, що мають електроізоляційні властивості. Цей вид анодування використовують для одержання захисних плівок на ливарних сплавах, які важко піддаються анодуванню в інших розчинах. Електроліт містить 50–70 г/дм³ щавлевої кислоти. Режим анодування: температура $t = 28\text{--}32\text{ }^{\circ}\text{C}$, анодна густина струму $j_a = 1\text{--}2\text{ А/дм}^2$, напруга 40–60 В, час обробки – 30–

40 хв. Залежно від товщини плівки змінюється колір від сріблястого (5 мкм) до коричневого (100 мкм).

Серед інших електролітів анодування слід відзначити електроліт, який містить три кислоти: сульфатну, щавлеву та сульфосаліцилову (табл.7.1, електроліт № 5). З цього розчину отримують зносостійкі оксидні плівки з підвищеною твердістю. Колір плівки залежить від складу сплаву. Катоди – сталь марки 12Х18Н10Т.

В розчині ортофосфорної кислоти (табл. 7.1, електроліт № 7) оксидують деталі з алюмінію та його ливарних сплавів перед нанесенням металевих покриттів. За цих умов утворюється плівка товщиною 2–3 мкм, яка являє собою прошарок між алюмінієм і металевим покриттям. Катодне осадження металу здійснюється в порах анодного оксиду, завдяки чому металеве покриття має якісне зчеплення з алюмінієм. Крім того, оксидна плівка перешкоджає розчиненню алюмінію і контактному витисненню металу з електроліту.

Широке застосування знаходять розчини для одержання плівок з електроізоляційними властивостями. Найбільш поширеними серед них є електроліти на основі борної кислоти складу: борна кислота 90–150 г/л; бура – до 2,5 г/л; рН електроліту 5,5. Режим електролізу: напруга 230–250 В; температура електроліту 70–95 °С; тривалість оксидування 25–35 хв; товщина оксидної плівки 0,2–0,3 мкм.

У виробництві конденсаторів використовують оксидні плівки на алюмінії, які одержують у розчинах органічних оксикарбонових (лимонної і винної) кислот. В зазначених електролітах оксидують переважно алюмінієву фольгу і поруваті алюмінієві матриці для електролітичних оксидно-напівпровідникових конденсаторів. Якісні анодні оксидні плівки формуються при градієнті напруги $(7-8) \cdot 10^6$ В/см.

Поряд з електролітами, наведеними в табл.7.1, у промисловості широко використовуються інші розчини і режими оксидування для одержання анодних оксидних плівок із заданими властивостями. Так, для формування корозійностійких плівок головним чином використовують хромовокислі і сульфатні розчини при накладенні постійного або перемінного струму. Застосування перемінного струму в сульфатному електроліті дозволяє істотно збільшити продуктивність процесу.

Анодування провадиться в 12–16 % розчині сульфатної кислоти при температурі 12–20 °С, $j_a = 3-4,5$ А/дм², напрузі 18–28 В.

Оксидні плівки, отримані на перемінному струмі на алюмінієвих сплавах, що містять мідь, мають зеленкуватий відтінок через осадження міді в катодний напівперіод.

Декоративні й антикорозійні властивості мають плівки, отримані ематалюванням. Для цього застосовують електроліти на основі кислот, що розчиняють оксид, з добавками солей титану і цирконію, а також пластифікаторів анодних оксидних плівок – поліспиртів. Ематалеві плівки одержують в електролітах (%): подвійна щавлевокисла сіль калію і титану – 5; кислота лимонна – 1,5; кислота ортофосфорна – 0,6; глюкоза – 2. Режим обробки: $j_a = 5 \text{ А/дм}^2$; напруга 110 В, температура 25 °С, струм – змінний.

Алюмінієві сплави використовуються в будівництві. Анодування деталей для таких виробів здійснюється в 15 % розчині H_2SO_4 при 18–22 °С, анодній густині струму $\sim 1,5 \text{ А/дм}^2$. Товщина покриття для зовнішніх елементів складає не менше 25 мкм, для внутрішнього оздоблення будинків – 8–15 мкм. Оксидні плівки, що експлуатуються у відкритій атмосфері, повинні бути стійкими до дії осадів, пилу.

Наведені складі електролітів, призначені для формування анодних плівок на алюмінії і його сплавах із заданими властивостями, не вичерпують усього різноманіття розчинів і режимів оксидування.

Обробка анодно-оксидних покриттів. Анодно-оксидні покриття на алюмінії та його сплавах характеризуються значною поруватістю, що негативно відбивається на їх захисних властивостях. Для зменшення поруватості застосовують фізичні та хімічні способи. Фізичні способи полягають в нанесенні на оксидовану поверхню покриттів лаками, просиченні покриттів компаундами, суспензіями та ін. Хімічні способи передбачають ущільнення (або наповнення) оксидної плівки за рахунок її взаємодії з водою, паром, розчинами деяких мінеральних солей.

Для наповнення оксидної плівки виробу після оксидування і ретельної промивки обробляють паром або гарячою дистильованою, деіонізованою або конденсатною водою при рН = 5,6–6,2.

Таблиця 7.1 – Електроліти анодування алюмінію і його сплавів

Основний метал	Призначення операції	Склад електроліту		Режим роботи			
		Компонент	Концентрація, г/дм ³	Температура, °С	Густина струму, А/дм ²	Напруга на ванні, В	Час обробки, хв
Алюміній і його сплави, що деформується	Для отримання покриття Ан.Окс	Склад 1 кислота сульфатна	180–200	15–23	0,5–2,0	24	15–60
Алюміній і його сплави	Для отримання покриття Ан.Окс.тв	Склад 2 кислота сульфатна	180–200	0 – (-7)	2,5–5	90	20–90
Алюміній і його сплави, в тому числі ливарні	Для отримання покриття Ан.Окс.хром	Склад 3 ангідрид хромовий	30–55	20–40	3,0	40	30–60
Алюміній і його сплави: АМг, АМц, АДЗ1	Для отримання покриття Ан.Окс.еіз	Склад 4 кислота щавлева	40–60	15–25	2,5–3,5	120	90–120
Алюміній і його сплави, в тому числі ливарні	Для отримання покриття Ан.Окс.тв, Ан.Окс.еіз Аноколір	Склад 5 кислота сульфатна кислота щавлева кислота сульфосаліцилова 2-водна	2–4 27–33 90–110	10–28	1,5–3	до 100	20–120
Алюміній і його сплави: АМг, АМц, В95	Для отримання покриття Ан.Окс.емт	Склад 6 кислота борна ангідрид хромовий	1–2 30–35	40–45	0,3–1,0	40–80	60–80
Алюміній і його сплави	Перед нанесенням металевих покриттів	Склад 7 кислота ортофосфорна	350–670	15–30	1,0	12	5–10

Оптимальний температурний режим 96–99 °С. Оксид алюмінію при цьому гідролізується, перетворюючись у гідрооксид, який має більший об'єм, завдяки чому пори плівки заповнюються. Нижче 80 °С ефективність ущільнення значно знижується внаслідок зменшення гідратації оксиду алюмінію. Тривалість обробки складає 2–4 хв на 1 мкм товщини плівки. Оксидна плівка після наповнення в гарячій воді набуває світло-сірого кольору.

Для наповнення АОП використовують також розчини ацетатів нікелю, кобальту, кадмію та їх сумішей. Найбільш ефективно застосування ацетату нікелю концентрацією 8–10 г/дм³ при 75–80 °С і рН = 5,6–5,8.

У промисловості часто використовують наповнення оксидних плівок в розчинах хроматів. Покриття набуває лимонно-жовтого забарвлення. Розчин містить 40–50 г/дм³ дихромату калію або натрію, рН 4,5–5,5. Деталі оброблюють при температурі 90–95 °С протягом 20–30 хв.

Для надання декоративного вигляду анодовані деталі із алюмінію та його сплавів фарбують неорганічними пігментами або піддають адсорбційному фарбуванню в водних розчинах органічних барвників. Вироби фарбують безпосередньо після анодування і ретельної промивки для видалення слідів електроліту. Фарбування виконують занурюванням деталей в розчини відповідних барвників. Інтенсивність кольору визначається, головним чином, товщиною і поруватістю плівки.

Фарбуванням органічними барвниками можна одержати широку гаму кольорів, проте світлостійкість їх невисока, тому для її підвищення деталі додатково обробляють в розчинах оцтовокислих солей кобальту і нікелю з додаванням борної кислоти. Так як при фарбуванні не відбувається ущільнення пор оксидної плівки, то для підвищення її корозійної стійкості деталі додатково обробляють в гарячій дистильованій воді. З метою досягнення більш високої корозійної стійкості на фарбовані АОП наносять тонкий шар безбарвного лаку, воску або парафіну.

7.2. Фосфатування металів

Фосфатування металів – це спеціальний вид обробки, за яким на поверхні виробів утворюється захисна сольова плівка з нерозчинних фосфатів. Фосфатні покриття мають міцне зчеплення з основним металом і забезпечують якісну адгезію лакофарбових покриттів, тому вони широко використовуються як ґрунт перед фарбуванням в суднобудуванні і в різноманітних галузях

машинобудування. З метою антикорозійної обробки фосфатуванню піддають кріпильні деталі з наступним промаслюванням. Фосфатні покриття не змочуються розплавленими металами (оловом, свинцем, цинком), тому їх використовують для ливарних ковшів в металургії. Фосфатні плівки використовують як електроізоляційні матеріали, їх пробивна напруга сягає 250–500 В, а після насичення електроізоляційними лаками – до 1000 В.

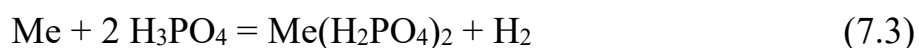
Фосфатуванню піддають головним чином різноманітні марки сталей і чавунів, значно рідше фосфатні плівки отримують на кольорових металах.

Фосфатування здійснюють в підкислених розчинах монофосфатів металів.

В розчині фосфатування в результаті гідролізу монофосфатів встановлюється рівновага між дво- і тризаміщеними фосфатами і фосфорною кислотою:



Формування фосфатної плівки можна розглядати як електрохімічний процес, за яким анодна реакція полягає в окисненні основного металу з переходом його іонів у розчин, а катодна – у відновленні водню

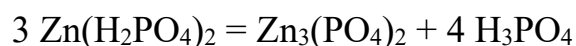


Перебіг реакції (7.3) приводить до зменшення вмісту фосфорної кислоти і підвищення рН розчину, внаслідок чого рівновага реакцій (7.1) і (7.2) зміщується в бік утворення важкорозчинних сполук MeHPO_4 і $\text{Me}_3(\text{PO}_4)_2$, які осідають на поверхні металу у вигляді дрібнодисперсного осаду – фосфатної плівки. Фосфорна кислота, яка утворюється за реакціями (7.1) і (7.2), створює умови для подальшого перебігу процесу. В міру росту фосфатної плівки поверхня металу ізолюється від дії розчину і процес закінчується. Про це можна судити по припиненню газовиділення на поверхні деталей, що оброблюються, але після цього їх слід витримати в розчині додатково 10–15 хв. Якість фосфатної плівки залежить від концентрації монофосфатів, кислотності розчину і його складу, підготовки поверхні металу перед фосфатуванням, режиму проведення процесу. Значну роль при фосфатуванні відіграє кислотність розчину. Розрізняють загальну K_z і вільну K_v кислотності, які виражають в “точках”, тобто в кількості мілілітрів 0,1М NaOH, витраченого на титрування 10 мл розчину фосфатування. Загальна кислотність встановлюється

при титруванні з фенолфталеїном, вільна – при титруванні з метилоранжем. Оптимальне значення $K_3 = 28-30$ точок, $K_B = 3-4$ точки, співвідношення $K_3 : K_B = 7 : 10$. Підвищення вільної кислотності призводить до зростання тривалості процесу, а її зниження – до формування тонких плівок. Значний вплив на якість фосфатної плівки здійснює підготовка поверхні металу. Після травлення в сульфатній або хлоридній кислоті утворюються крупнокристалічні пухкі плівки з низькими захисними властивостями. Якщо після травлення деталі обробити в розчині кальцинованої або питної соди, якість фосфатної плівки покращується. Найкращі плівки утворюються на поверхні, яка піддавалася струминно-абразивній підготовці. На таких виробках формуються щільні дрібнокристалічні плівки.

Для фосфатування вуглецевих, низько- і середньолегованих сталей, а також чавуну в промисловості використовують розчини препарату “мажеф”, який являє собою суміш $Mn(H_2PO_4)_2$ і $Fe(H_2PO_4)_2$. Концентрація препарату складає $30-40$ г/дм³. Препарат “мажеф” має такий склад (%): Mn^{2+} 18–20; Fe^{2+} 0,14–0,15; Fe^{3+} 2–2,5; PO_4^{3-} 60–70; SO_4^{2-} 1, вода 1–2. Найбільш поширені електроліти фосфатування наведені в табл.7.2. Окрім препарату “мажеф” до складу розчину включають нітрат цинку й фторид калію (табл. 7.2, розчин №2).

Плівки з високими захисними властивостями утворюються в цинк-фосфатних розчинах (розчини № 1,3). В розчині монофосфату цинка встановлюється рівновага



При фосфатуванні сталь взаємодіє з вільною ортофосфорною кислотою, внаслідок чого рівновага реакції зсувається в бік утворення важкорозчинного тризаміщеного фосфату цинку. Добуток розчинності для дво- і тризаміщених фосфатів заліза (II) набагато разів більший, ніж для тризаміщеного фосфату цинку, тому в першу чергу на поверхні сталі утворюються фосфатні плівки, основною складовою яких є тризаміщений фосфат цинку. Для прискорення процесу фосфатування до складу розчину вводять нітрати.

Для приготування розчинів фосфатування можна використовувати також фосфатуючі концентрати (табл. 7.2, розчин № 4) на основі монофосфатів цинку. У зазначених розчинах фосфатуються сталеві вироби, що деформуються, у тому числі кріпильні деталі і пружини. Товщина фосфатних плівок визначається складом розчину, режимом обробки, а також способом підготовки деталей перед фосфатуванням.

Таблиця 7.2 – Розчини фосфатування металів

Основний метал	Склад розчину	Режим роботи		
	Компоненти	Концентрація, г/дм ³	Темпе- ратура , °С	Трива- лість, хв.
Вироби з вуглецевих та середньовуглецевих сталей, чавуну, в тому числі пружини	Склад № 1	28–36	85–95	10–25
	Цинк фосфорнокислий однозамінний			
	Цинк азотнокислий 6-водний			
	Кислота ортофосфорна	9,5–15	45–65	8–15
	Склад № 2			
	Препарат “Мажеф”			
	Цинк азотнокислий 6-водний	50–65	75–85	3–10
	Натрій фтористий	2–5		
	Склад № 3			
Цинк фосфорнокислий однозамінний	8–12	30–40	8–10	
Цинк азотнокислий 6-водний	10–20			
Барій азотнокислий	30–40			
Вироби з вуглецевих та середньолегованих сталей	Склад № 4 Концентрат фосфатувальний КФЕ-1	35–45	90–95	8–10

На шліфованій крупнокристалічній поверхні при гарячому фосфатуванні утворюються поруваті фосфатні плівки товщиною 10–15 мкм. Добре оброблена поверхня в розчинах без підігріву покривається дрібно-кристалічними фосфатними плівками товщиною 2–4 мкм.

Технологічний процес осадження фосфатних покриттів складається з механічного очищення деталей від іржі та окалини, знежирення та травлення. Фосфатування залежно від режиму одержання і експлуатаційних властивостей триває від декількох хвилин до години. Стабільність розчинів фосфатування визначається концентрацією вільної ортофосфорної кислоти в розчині. Для проведення фосфатування не потрібне складне устаткування, точне регулювання режиму обробки. Після нанесення покриттів розміри деталей не змінюються. Усе це робить процес фосфатування простим в експлуатації, дешевим і широкодоступним у різноманітних областях техніки.

Контрольні запитання до розділу 7

1) З якою метою алюміній та його сплави піддають анодному оксидуванню?

- 2) На які групи ділять анодно-оксидні покриття алюмінію в залежності від їхньої товщини?
- 3) Яким є механізм утворення поруватих анодно-оксидних покриттів на алюмінії та його сплавах?
- 4) Які електроліти застосовують для анодного оксидування алюмінію і його сплавів?
- 5) У яких електролітах здійснюють анодне оксидування алюмінію і його сплавів перед нанесенням металевих покриттів?
- 6) Якій додатковій обробці піддають алюміній та його сплави після анодного оксидування і з якою метою?
- 7) Що таке фосфатування, з якою метою воно застосовується?
- 8) Які розчини застосовуються для фосфатування вуглецевих сталей?
- 9) З яких операцій складається технологічний процес фосфатування вуглецевих сталей?

СПИСОК ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія. – К: Либідь, 1993. – 544с.
2. Якименко Г. Я. Гальванічні покриття. Аспекти вибору, функціональні властивості і технологія одержання : навчальний посібник / Г. Я. Якименко, В. М. Артеменко. Харків: НТУ «ХП», 2009. 148 с.
3. Якименко Г.Я., Харченко Е.П. Алгоритми і програми розрахунків у технічній електрохімії. Ч. 1. Гальванічні виробництва. Харків: НТУ “ХП”, 2002. 234 с.
4. Якименко Г.Я. Устаткування виробництв. Гальванотехніка: навч. посібник / Г.Я. Якименко; за ред. Б.І. Байрачного. Харків: НТУ «ХП», 2008. 235 с.
5. Ресурсозберігаючі електрохімічні виробництва : навчальний посібник / О. Л. Смірнова, С. А. Лещенко. Харків : Видавництво Іванченка І. С., 2019. 120 с.
6. Технологія нанесення неметалевих покриттів та виробництво плат друкованого монтажу [Електронний ресурс] : підручник / Л. А. Яцюк, О. В. Косогін, Д. Ю. Ущаповський, О. В. Лінючева, Ю. Ф. Фатєєв. Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2018. 330 с.
7. Гальванотехніка. Проектування гальванічних виробництв: навчальний посібник / О. В. Лінючева, Л. А. Яцюк, Т. І. Мотронюк, О. І. Букет, С. В. Фроленкова. Київ: «КПІ ім. Ігоря Сікорського», 2017. 147 с.
8. Лінючева О.В. Гальванічні покриття у виробництві друкованих плат. Дипломне проектування: навч. посіб. / О.В. Лінючева, Л.А. Яцюк, Ю.Ф. Фатєєв, та ін. Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. 145 с.
9. Методичні вказівки до виконання курсової роботи “Розробка технологічного процесу нанесення гальванічного покриття” для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” / уклад. С. А. Лещенко, С. Г. Дерібо. Харків: НТУ “ХП”, 2023. 49 с.
10. Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи “Одержання чорних функціональних покриттів на сталях” для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” денної та заочної форм навчання / Уклад. С. А. Лещенко, В. В. Штефан, Н. О. Кануннікова. Харків: НТУ “ХП”, 2021. 27 с.
11. Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи “Електролітичне міднення” для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології

та інженерія” денної та заочної форм навчання / Уклад. С. А. Лещенко, В. М. Артеменко, С. Г. Дерібо. Харків: НТУ “ХП”, 2019. 25 с.

12. Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи “Хімічне нікелювання” для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” денної та заочної форм навчання / Уклад. С. А. Лещенко, В. М. Артеменко, С. Г. Дерібо. Харків: НТУ “ХП”, 2019. 28 с.

13. Методичні вказівки до виконання лабораторної роботи “Хромування” для студентів спеціальності 161 “Хімічні технології та інженерія” денної та заочної форм навчання / Уклад. С. А. Лещенко, В. М. Артеменко, С. Г. Дерібо. Харків: НТУ “ХП”, 2019. 30 с.

14. Технічна електрохімія [Текст]: метод. вказівки до викон. лаборатор. робіт. з кредит. модуля «Основи процесів осадження і розчинення металів» для студ. спец. 7.091603 «Технічна електрохімія» / Уклад.: В.Ф. Панасенко, М.І. Донченко, Т.І. Мотронюк та ін. К.: НТУУ «КП», 2011. 52 с.

15. Технологія нанесення гальванічних покриттів [Текст]: метод. вказівки до викон. лаборатор. робіт. з кредит. модуля «Захисні і захисно-декоративні покриття» для студ. спец. 7.05130103 «Технічна електрохімія» / Уклад.: В.Ф. Панасенко, Л.А. Яцюк, Т.І. Мотронюк та ін. К.: НТУУ «КП», 2011. 60 с.

16. Glossary of Metal Finishing & Plating Terms. URL: <https://www.surfacetechnique.com/metal-plating-glossary/#1561564696780-95330466-9338>. (дата звернення 26.01.2025).

17. Nickel Plating Handbook. URL: https://nickelinstitute.org/media/lxxh1zwr/2023-nickelplatinghandbooka5_printablepdf.pdf. (дата звернення 26.01.2025).

18. Metal Finishing Processes. URL: https://www.rit.edu/affiliate/nysp2i/sites/rit.edu.affiliate.nysp2i/files/docs/resources/Metal_Finishing_Processes_Best_Practices.pdf. (дата звернення 26.01.2025).

ДОДАТКИ

ДОДАТОК 1

Таблиця Д1 – Стандартні потенціали електродних реакцій

Елемент	Електродна реакція	E_o, V
Алюміній	$Al^{3+} + 3e \leftrightarrow Al$	-1,66
Водень	$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	0,000
	$2H_2O + 2e \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$	-0,828
Залізо	$Fe^{3+} + 3e \leftrightarrow Fe$	-0,037
	$Fe^{2+} + 2e \leftrightarrow Fe$	-0,440
	$Fe^{3+} + e \leftrightarrow Fe^{2+}$	+0,771
Золото	$Au^+ + e \leftrightarrow Au$	+1,68
	$Au^{3+} + 3e \leftrightarrow Au$	+1,50
Кадмій	$Cd^{2+} + 2e \leftrightarrow Cd$	-0,402
	$Cd(CN)_4^{2-} + 2e \leftrightarrow Cd + 4CN^-$	-1,09
Кисень	$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2 H_2O$	+1,229
	$O_2 + 2H_2O + 4e \leftrightarrow 4OH^-$	+0,401
Кобальт	$Co^{3+} + 3e \leftrightarrow Co$	+0,33
	$Co^{2+} + 2e \leftrightarrow Co$	-0,28
Магній	$Mg^{2+} + 2e \leftrightarrow Mg$	-2,37
Марганець	$Mn^{2+} + 2e \leftrightarrow Mn$	-1,19
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
Мідь	$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$	+0,337
	$Cu^{2+} + e \leftrightarrow Cu^+$	+0,153
	$Cu^+ + e \leftrightarrow Cu$	+0,521
	$Cu(CN)_2^- + e \leftrightarrow Cu + 2CN^-$	-0,43
	$CuCl + e \leftrightarrow Cu + Cl^-$	+0,137
Нікель	$Ni^{2+} + 2e \leftrightarrow Ni$	-0,25
Олово	$Sn^{2+} + 2e \leftrightarrow Sn$	-0,136
	$Sn^{4+} + 4e \leftrightarrow Sn$	+0,009
Ртуть	$Hg^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg$	+0,850
Свинець	$Pb^{2+} + 2e \leftrightarrow Pb$	-0,126
Срібло	$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$	+0,799
Хром	$Cr^{3+} + 3e \leftrightarrow Cr$	-0,74
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
Цинк	$Zn^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn$	-0,763
	$Zn(CN)_4^{2-} + 2e \leftrightarrow Zn + 4CN^-$	-1,22
	$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e \leftrightarrow Zn + 4NH_3$	-1,04
	$Zn(OH)_4^{2-} + 2e \leftrightarrow Zn + 4OH^-$	-1,216

ДОДАТОК 2

Таблиця Д2 – Вміст металу в деяких солях

Назва солі	Формула	Вміст металу, %
Хлорид олова	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	52,6
Хлорид нікелю	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	24,5
Хлорид срібла	AgCl	75,3
Хлорид золота	$\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	58,0
Хромовий ангідрид	CrO_3	52,0
Ціанід цинку	$\text{Zn}(\text{CN})_2$	55,6
Ціанід міді	CuCN	70,9
Ціанід срібла	AgCN	80,5
Диціаноаурат калію	$\text{KAu}(\text{CN})_2$	68,3
Станат олова	$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	40,5
Сульфат цинку	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	22,7
Сульфат кадмію	$3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	43,8
Сульфат міді	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25,4
Сульфат нікелю	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20,9
Оксид цинку	ZnO	80,2
Оксид кадмію	CdO	87,5
Борфторид олова	$\text{Sn}(\text{BF}_4)_2$	40,6
Борфторид свинцю	$\text{Pb}(\text{BF}_4)_2$	54,4

ДОДАТОК 3

Таблиця ДЗ – Розчини і режими для видалення неякісних покриттів

Покриття	Метал основи	Компоненти	Концентрація, г/дм ³	Густина струму, А/дм ²	Температура, °С
1	2	3	4	5	6
Цинк	Сталь	HCl або H ₂ SO ₄	5–10 %	–	15–30
		NaOH	100–150	–	15–30
		NaOH NaCN	100–120 90	2,0; катод сталь	15–30
Кадмій	Сталь	HCl (1:1) Sb ₂ O ₃	100 мл 15	–	15–30
		NaCN	70–90	1,0; катод сталь	15–30
	Сталь, латунь, мідь	NH ₄ NO ₃	120	–	15–30
Олово	Сталь	NaOH Нітробензойна кислота	100–120 30–35	–	75–85
Олово	Сталь, латунь, мідь	NaOH Na ₂ CO ₃	100–120 20–25	5–10	15–30
		FeCl ₃ 6H ₂ O CuSO ₄ 5H ₂ O	75–100 135–160	–	15–30
		HCl Sb ₂ O ₃	940 мл 5	–	15–30
Свинець	Сталь, мідь, латунь	NaOH	100	1–3	70
		CH ₃ COOH льодяна	24	–	15–30
Мідь	Сталь, мідь	NaOH NaCN	15–20 90–120	1,0; катод Pb	15–30
		CrO ₃ (NH ₄) ₂ SO ₄	250–300 100–120	7–9; катод Pb	15–30
		NaCN	120	–	15–30
	Сталь, цинк, нікель	CrO ₃ H ₂ SO ₄	450 35–40 мл	–	15–30
	Цинкове лиття	CrO ₃ CrO ₃ : H ₂ SO ₄	150–200 100 : 1	7–14; катод Pb	15–30
	Алюміній	H ₂ SO ₄ (ρ=1,84)	50	5–7; катод Pb	20–40
Нікель	Сталь	NaNO ₃	300–400	10	65
	Сталь, магній	Нітробензойна кислота NaOH NaCN	20–30 5–25 120–180	–	65–70
Нікель	Сталь, мідь та її сплави	H ₂ SO ₄ (1,84) Гліцерин	500 7,5	3–8; катод Pb	15–30

Покриття	Метал основи	Компоненти	Концентрація, г/дм ³	Густина струму, А/дм ²	Температура, °С
	Сталь	NaNO ₃ NaNO ₂ Na ₂ CO ₃ NaCl	250–280 10–15 3–4 2–3	12–15; катод Pb	15–30
Нікель	Цинкові сплави	H ₂ SO ₄ (1,84) H ₃ PO ₄ CrO ₃ H ₂ O	40 мас.ч. 20 мас.ч. 5 мас.ч. 35 мас.ч.	катод Pb	20–80
	мідь та її сплави	Нітробензойна кислота H ₂ SO ₄	40–75 100	–	80–90
	Алюміній	H ₂ SO ₄	50	5–7	30–40
Хром	сталь, мідь та її сплави, нікель	HCl (для сталі з інгібітором)	200	–	20–70
	сталь, нікель	NaOH	150–200	10–20; катод Pb	15–30
	нікельована сталь	H ₂ SO ₄	80 %	3–5	15–30
	Цинкове лиття	NaOH Na ₂ S	20–30 20–30	1–2	15–30

Навчальне видання

ЯКИМЕНКО Григорій Якович
АРТЕМЕНКО Валентина Мефодіївна
ЛЕЩЕНКО Сергій Анатолійович

ТЕХНІЧНА ЕЛЕКТРОХІМІЯ
Частина III
ГАЛЬВАНІЧНІ ВИРОБНИЦТВА

Підручник
для студентів спеціальності
G1 Хімічні технології та інженерія
усіх форм навчання

Видання друге, перероблене і доповнене

Відповідальний за випуск *доц. Лещенко С. А.*

Роботу до видання рекомендувала *проф. Штефан В. В.*

В авторській редакції

План 2025 р., поз.37.

Підп. до друку . Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.
Друк – ризографія. Гарнітура Times New Roman. Ум. друк. арк.
Обл.-вид. арк. Наклад прим. Зам. № Ціна договірна

Видавничий центр НТУ «ХПІ».
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 5478 від 21.08.2017 р.
61002, Харків, вул. Кирпичова, 2.

Друкарня