

Я. В. Ившин, Р. А. Кайдриков

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОНАТИРОВАНИЯ

Ключевые слова: процесс селективного электроосаждения, электролиты для электроосаждения.

Исследовали процесс получения покрытий способом селективного электроосаждения. Приведены основные принципы создания электролитов для электроосаждения. Изучено распределение покрытия по поверхности катода

Keywords: selective brush plating, electrolytes for brush plating.

The paper focuses on the process of the selective brush plating and the main basic principles of electrolytes for brush plating. The authors study the distribution of metal plating on cathode surface.

Способ селективного электроосаждения применяют для получения металлических покрытий на локальных участках больших изделий, восстановления изношенных деталей машин, прокорродировавших участков покрытий и новых деталей с браком механической обработки. Этот процесс часто используют для нанесения цинковых покрытий, широко применяемых при защите металлов от коррозии [1,2].

Ниже приведена лишь небольшая часть преимуществ, которые даёт способ селективного электроосаждения.

- Портативность. Все оборудования и процессы для селективного нанесения покрытий электроосаждением спроектированы и реализованы портативно. Так как для восстановления деталей не нужна гальваническая ванна, то работа может проводиться прямо на предприятии заказчика. Это существенно уменьшает время простоя оборудования и транспортные расходы.
- Возможность самостоятельно производить ремонт деталей непосредственно по месту их монтажа в соответствии с вашим графиком работы, независимо от посторонних услуг и бумажной волокиты.
- Возможность восстановить деталь до нужных размеров, с минимумом или без потребности последующей механической обработки (во многих случаях).
- Возможность наращивания металла без деформации от нагревания, что позволяет сохранить свойства металла основы.
- Высокая скорость нанесения покрытий – десятки мкм в минуту.
- Широкий интервал толщин осаждаемых покрытий - за один прием от 0,20 до 200 мкм.
- Электроосаждением можно осаждают металл непосредственно на различные основы: литую стальную, алюминиевую поверхность, нержавеющую сталь, монель, титан, высокоуглеродистую сталь, медь, латунь, цинк - практически на любые проводящие материалы, получая при этом очень хорошую адгезию покрытия к основе.
- Экологичность, поскольку используются небольшие объемы электролитов.

Покрытие осаждали на образцы из стали 08кп путем локального электроосаждения металла с помощью электрода – инструмента, смоченного электролитом (рис.1.).

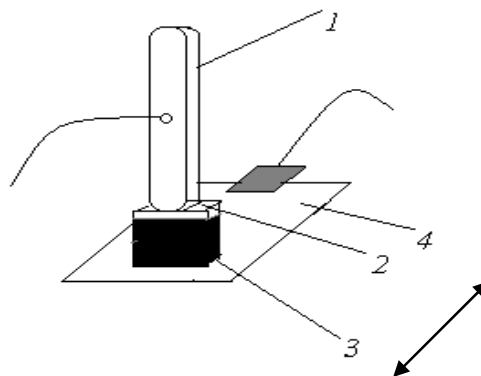


Рис. 1 - Схема установки осаждения покрытий способом селективного электроосаждения: 1 - держатель; 2 - электрод – инструмент (анод); 3 - тампон; 4 - покрываемая поверхность (катод)

Осаждаемый слой металла формируется на поверхности покрываемого образца, поляризуемого катодом. Смоченный электролитом тампон закреплен на рабочей поверхности инертного анода. Удерживаемый в тампоне электролит периодически обновляется окунанием в емкость с электролитом, которая размещается под покрываемым участком опытного образца. Катод и анод с помощью токоподводов соединены с выходными клеммами стабилизированного источника постоянного тока. Для удобства работы анод снабжен рукояткой.

Правильный выбор электрода - инструмента имеет особую важность для подготовительных и основных операций при наращивании толщины металла более чем 25 мкм или при нанесении покрытия на большую площадь. Электрод - инструмент состоит из рабочего электрода с прокладкой из пористого материала и токоподводящего держателя. Для удобства и безопасности работы стержень помещается в диэлектрическую рукоятку. Пористое покрытие рабочего электрода - инструмента изготавливают из адсорбирующего материала, практически не взаимодействующего с электролитами. В настоящее время нашли широкое применение тампоны

(адсорбирующие материалы) с абразивом и без него, а также многослойные материалы [3,4]: Тампон также играет роль изолятора, предохраняющего короткое замыкание между катодом и анодом. Чаще всего, на практике, используют лавсановый войлок или слой длинноволокнистого хлопка.

Материалом для анодов является плотный графит высокой чистоты (минимальная объемная плотность $1,74 \text{ г/см}^3$, максимальный размер зерна $0,2 \text{ мм}$), платина, платинированный титан или сплав 90% платины, 10% иридия. При работе с нейтральными или щелочными электролитами, так же могут быть использованы коррозионно - стойкие марки сталей. В данной работе использовали аноды плоской прямоугольной формы.

Держателем рабочего электрода служит стержень из нержавеющей стали. Большие держатели снабжены внутренними каналами для обеспечения поступления свежего электролита к месту контакта анода с деталью. Электрод - инструмент прикрепляют к держателю при помощи резьбового соединения или штепселя.

Известны две различные схемы электроосаждения натирированием. В первом случае, для обновления электролита в межэлектродном пространстве, анод, обернутый пористым материалом - тампоном, периодически окунают в емкость с электролитом. Во втором варианте электролит подается насосом сквозь анод и тампон с одновременным сбором и рециркуляцией вытекающего раствора. Последний вариант снабжения электролитом используется в процессах восстановления изношенных или поврежденных поверхностей для получения слоев металла значительной толщины [5,6].

Чаще всего процесс ремонта изделий происходит по одной и той же классической схеме независимо от материала основы и включает подготовительные, основные и заключительные операции, с промежуточными промывками.

- Механическая очистка поверхности.
- Химическое и электрохимическое обезжиривание.
- Травление.
- Нанесение тонкого промежуточного слоя покрытия.
- Нанесение основного (толстого) слоя покрытия
- Нанесение верхнего (функционального) слоя покрытия
- Сушка.
- Определение толщины покрытия и контроль качества.

Нанесение покрытия на поверхность, имеющую царапины, поры, риски, раковины, забоины требует уделения особого внимания этим дефектам. Острые края или наплыв металла вокруг этих дефектов следует удалять галтовкой. Дефекты поверхности, глубина которых больше ширины, могут представлять проблему, потому что покрытие покрывает дефект, не заполняя его полностью. Для избегания этого, такие дефекты следует сровнять с поверхностью, путём шлифования или формования ручным инструментом, обеспечив стачивание

острых стенок дефекта и расширение его поверхности до величины, равной или большей, чем его двойная глубина.

В силу специфики процесса селективного электронатирания и для успешного его осуществления с высокой скоростью необходимы специальные электролиты, как правило, отличные по составу от традиционных. Обычно электролиты выпускаются готовыми к использованию, стоимость их достигает до 70 долларов США за литр. Электролиты должны обеспечивать высокую скорость осаждения металла (десятки мкм в минуту) и быть малочувствительны к примесям, поскольку использованные растворы не корректируются по составу и в большинстве случаев могут быть возвращены для повторного использования.

Паспортной характеристикой пригодности каждого электролита к использованию является допустимое количество электричества на единицу объема. При осаждении покрытий с высокой поверхностной и объёмной плотностью тока, особенно при использовании малорастворимых анодов, велика роль сопряженных электродных реакций, поскольку они быстро выводят электролит из состояния баланса. Особенно жестко эти проблемы проявляются в случае селективного нанесения покрытий большой толщины, где используется небольшой объем электролита, высокая объемная и поверхностная плотность тока, малорастворимый анод, чаще всего графитовый. Кроме того, к ним предъявляется ряд других специфических требований: не агрессивность к обрабатываемым изделиям, отсутствие разложения и выделения токсичных веществ, малая чувствительность к изменениям кислотности и состава, устойчивость при длительном хранении.

До настоящего времени в доступной литературе нет четких критериев, которые можно было бы использовать при разработке электролитов для процессов селективного электронатирания. Нам представляется, что одним из таких главных критериев могла бы быть буферная емкость электролита в самом широком понимании этого термина, т.е. его способность сохранять требуемые свойства в заданных пределах в различных условиях эксплуатации и процессе хранения.

Целью исследования являлась разработка принципов создания электролитов для высокоскоростного осаждения металлов методом электронатирания. Электролиты среди прочих требований должны обеспечивать заданные физико-механические характеристики металлических осадков [4]. Для комплексного решения проблемы необходимо решить как минимум две задачи: создание предварительного тонкого хорошо сцепленного подслоя и нанесения толстых последующих слоев.

Основным требованием к электролитам первой группы является хорошая адгезия осадка к металлу основе независимо от природы основы. При этом скорость осаждения металла и выход по току имеют подчиненное значение. Достижение требуемого качества сцепления в процессах

электронатирания достигается либо ужесточением условий подготовительных операций либо осаждением тонкого промежуточного слоя перед нанесением основного толстого слоя. Вторым вариантом для практики является более предпочтительным, поскольку один и тот же электролит (подслой) может быть, использован при обработке изделий с основой из различных металлов и сплавов.

Вторая группа электролитов должна обеспечивать возможность осаждения толстых слоев металла с заданными физико-механическими свойствами с высокой скоростью и высоким выходом по току. При этом электролиты должны иметь высокую буферную емкость и иметь низкую чувствительность к загрязнениям.

Многочисленные исследования показали, что при электроосаждении никелевого покрытия, основное требование к которому - хорошее сцепление с основой, решающую роль играет кислотность электролита, обеспечивающая растворение оксидов и высокую буферную емкость раствора. Сопреженная реакция восстановления ионов водорода при этом не препятствует, а в некоторых случаях и способствует получению хорошо сцепленных осадков.

При осаждении толстых никелевых покрытий, решающим фактором становится скорость осаждения при соблюдении заданных механических свойств осадка. Скорость осаждения определяется произведением двух параметров: плотности катодного тока и выхода металла по току. Исследования показали, что величина максимально возможной катодной плотности тока пропорциональна буферной емкости электролита по щелочи. Поскольку при использовании малорастворимого анода в процессе электролиза образуются ионы гидроксония, то электролит в процессе работы закисляется, что приводит к снижению выхода по току металла на катоде. Отсюда следует, что для обеспечения стабильно высокого выхода металла по току, электролит должен обладать высокой буферной емкостью по кислоте. Механические свойства никелевых осадков также определяются кислотностью электролита и наличием в нем примесей. Таким образом, для обеспечения осаждения покрытия хорошего качества с высокой скоростью, электролит должен обладать одновременно высокой буферной емкостью по щелочи, кислоте и загрязнениям.

Конечной целью исследования являлась разработка теоретических основ создания электролитов для высокоскоростного осаждения металлов методом электронатирания. В качестве объектов для решения поставленной задачи предполагается рассмотреть кроме электролитов никелирования также электролиты для электроосаждения меди, цинка и сплава никель - кобальт. Априорная информация и результаты предварительных исследований позволяют предположить следующие вероятные подходы к решению поставленной задачи:

- повышенное внимание к роли реакций, сопутствующих электрокристаллизации осаждаемого металла, поскольку зачастую они в решающей степени определяют свойства осадка;
- создание электролитов на основе аква- и других комплексов металлов - (аммиакатных, этилендиаминовых, цитратных);
- использование эффективных буферирующих добавок на основе солей органических кислот;
- обеспечение высокой концентрации ионов осаждаемого металла в электролите путем правильного выбора анионного состава электролита.

Решение этих задач требует выполнения ряда этапов:

- Определение влияния компонентов электролита на его технологические характеристики и физико-механические свойства осадков: адгезию, твердость, внутренние напряжения, шероховатость на основе анализа доступных литературных данных по электроосаждению металлов с высокой скоростью в условиях электронатирания.
- Разработка теоретических основ и создание электролита никелирования для осаждения предварительного подслоя. Основное требование к электролиту - универсальность и малая зависимость сцепления никелевого осадка от свойств материала основы.
- Создание теоретических основ разработки электролитов меднения и разработка ряда составов кислых и щелочных электролитов, предназначенных для наращивания глубоких впадин и осаждения толстых слоев металла. Основные требования к электролиту - обеспечение высокой скорости роста осадка, большой выход по току и большая электрохимическая емкость.
- Создание теоретических основ разработки электролитов никелирования и сплава никель - кобальт с разработкой ряда составов кислых и щелочных электролитов, предназначенных для осаждения толстых слоев металла. Основные требования к электролиту - обеспечение роста осадка с заданными физико-механическими свойствами (твердость, внутренние напряжения) при высокой скорости роста осадка и большой электрохимической емкости.

Нами разработан ряд электролитов и технологический процесс нанесения металлов методом селективного электронатирания, обладающий повышенной промышленной и экологической безопасностью производства, некоторые их характеристики приведены в таблице.

Значительной проблемой при нанесении покрытия методом селективного электронатирания является большая неравномерность распределения металла по поверхности катода (рис.2).

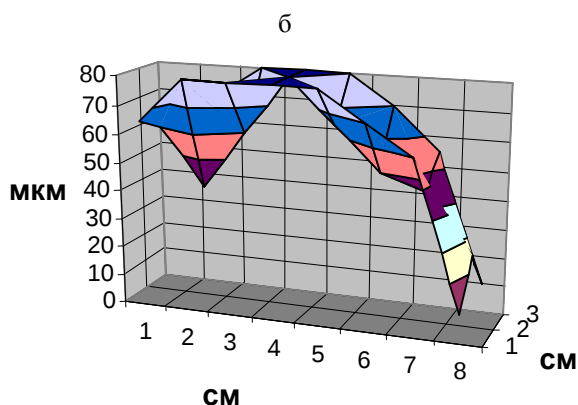
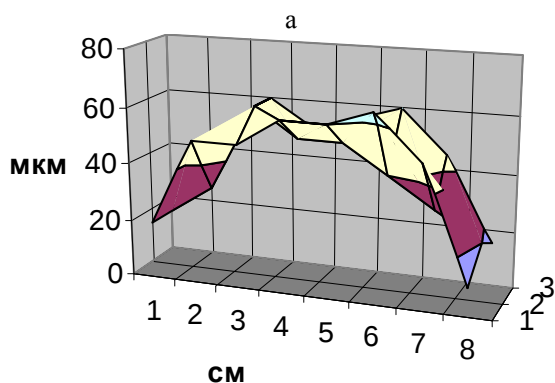
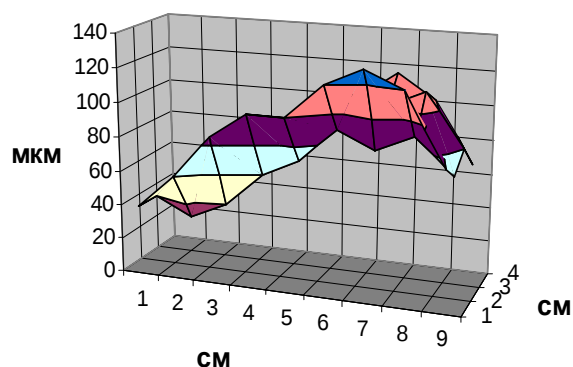


Рис. 2 - Распределение металла по поверхности катода при селективном электронатирании в электролитах, содержащих, г/л: а) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ – 30; б) $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200, CH_3COOH – 30; в) ZnO – 30, NaOH – 180. Продолжительность процесса – 10 мин

Достижение требуемых параметров равномерности осажденного осадка по поверхности может быть достигнуто различными методами: последующей механической обработкой покрытия, корректировкой траектории движения электрода

инструмента и ограничением площади покрываемой поверхности. Последний прием используется наиболее часто и реализуется путем «выклеивания» покрываемого участка полимерной лентой.

Таблица 1 - Технологические характеристики некоторых электролитов для селективного электронатирания

Электролит	Содержание металла г/л	Плотность тока А / см^2	Скорость роста мкм/мин
Никель подслои	100	1	-
Никель скоростной	90	0,9	15
Никель твердый	50	0,7	10
Никель кобальт	90	0,7	15
Медь щелочной	65	0,6	15
Медь кислый	130	1,2	25
Цинк кислый	100	1	20

Литература

1. Москвитин М. Н. Селективное осаждение покрытий натиранием / М. Н. Москвитин // Гальванотехника и подготовка поверхности. - 1993. - №3. - С.40 - 45.
2. В.П.Ревякин, В.В.Шеффер, Е.А.Хару. / Восстановление деталей электронатиранием / ТГСИ – Тюмень, 1972. – 298 с.
3. Ившин Я.В. Коррозия цинка в электролитах цинкования при локальном нанесении покрытий //Вестник КГТУ, 2011, №22, с.141-145
4. Ившин Я.В. Особенности электрохимических процессов нанесения цинкового покрытия //Вестник КГТУ, 2011, №22, с.132-137
5. Я.В. Ившин, Р.А.Кайдриков. Особенности процесса получения цинковых покрытий методом селективного электронатирания. Тезисы докладов 9 –ой Международной конференции «Покрытия и обработка поверхности». Москва, 2012 с. 50-51
6. Ившин Я.В., Кайдриков Р.А., Зильберг А.И. Влияние предварительной подготовки поверхности спиц для остеосинтеза на качество гальванических биосовместимых покрытий с алмазной фазой //Вестник КГТУ, 2012, №15, с.46-48.