

АНАЛИЗ СПОСОБОВ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

С.С. Кретов

Самарский государственный технический университет
443110, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244
E-mail: kretova-samara@mail.ru

На основе производственного опыта и анализа литературных источников приведены способы усовершенствования качества гальванических покрытий.

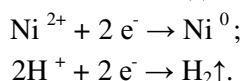
Ключевые слова: гальванические покрытия, электрохимическое осаждение, улучшение качества покрытия.

Современные требования к работоспособности оборудования при увеличении нагрузок на него, а также необходимость защиты металлических деталей от различных агрессивных сред приводят к устойчивому интересу всех областей промышленности к гальваническим покрытиям [1-4].

Гальванические покрытия были открыты в 1836 г. русским физиком Б.С. Якоби. Важным стимулом ускоренного развития гальванического производства в нашей стране стала необходимость борьбы с коррозией металлов. Инициаторами государственной постановки этой проблемы выступили известные ученые: академик В.А. Кистяковский и чл.-корр. АН СССР Г.В. Акимов. Главными направлениями работ в этот период являлись цинкование (для защиты углеродистой стали от коррозии) и хромирование (для придания большей твердости и износостойкости поверхности стальных деталей).

Получение гальванических покрытий основано на электрохимическом осаждении на катоде (в роли которого выступает основное изделие) положительно заряженных ионов металлов.

К примеру, при никелировании на детали-катоде (минусе) протекают химические процессы восстановления металла и выделения водорода:



Покрытия, полученные гальваническим способом, имеют хорошую адгезию и небольшую пористость. Толщина покрытий – от нескольких микронов до десятых долей миллиметра [1-4].

Требования к качеству гальванических покрытий

Качество гальванических покрытий должно отвечать ГОСТ 9.301-86 [5].

К примеру, к гальваническому хромовому покрытию ГОСТ предъявляет следующие требования:

- цвет износостойкого хромового покрытия – светло-серый с синеватым или молочно-матовым оттенком;
- толщина покрытия – в соответствии с конструкторской документацией (превышение толщины покрытия, если оно не влияет на сборку и работоспособность изделия, не является браковочным признаком);

- допускается отсутствие хрома в местах контакта детали с приспособлением, в отверстиях, пазах, на вогнутых участках сложно профилированных деталей, на внутренних поверхностях и местах сопряжения неразъемных сборочных единиц;
- не являются браковочными признаками единичные точечные углубления до 2 % от общей площади при толщине хрома более 40 мкм;
- не является браковочным признаком сетка трещин при толщине хромового покрытия более 24 мкм;
- на покрытии должно быть не больше 3 сквозных пор на 1 см² площади поверхности и 3 сквозных пор на 1 см кромки.

Все указанные требования ГОСТа справедливы, если нет других, отменяющих их указаний в конструкторской документации.

Проблемы с качеством гальванических покрытий

Опыт по нанесению гальванических покрытий в ОАО «Кузнецов» и на других заводах показывает, что основными проблемами с качеством гальванических покрытий являются:

- слабая адгезия;
- разнотолщинность покрытия (краевой эффект);
- питтинг на покрытии;
- губчатость покрытия;
- несоответствие покрытия ГОСТу по цвету (либо очень сильная разнотонность, если она недопустима);
- повышенная шероховатость поверхности покрытия;
- образование дендритов по краям деталей;
- местные непокрытия.

Эти проблемы решаются как за счет улучшения подготовки деталей под покрытие, так и за счет совершенствования состава электролита и самого процесса нанесения покрытия.

Требования к деталям, поступающим на гальваническое покрытие

Детали после механических цехов почти всегда имеют поверхностные дефекты в виде рисок, царапин, заусенцев и т. д. Эти дефекты ухудшают внешний вид изделий и снижают впоследствии антикоррозионную защиту покрытий. Для устранения поверхностных дефектов перед нанесением гальванических покрытий изделия подвергают шлифованию и полированию. Для этого применяют шлифовальные станки, снабженные шлифовальными или полировальными кругами или шлифовальными лентами. Внешний вид покрываемых деталей контролируется визуально с использованием в отдельных случаях эталонов сравнения. Шероховатость поверхности деталей под защитные покрытия согласно ГОСТ 9.301-86 должна соответствовать параметру Rz менее 40 мкм (Ra менее 10 мкм). После механической обработки на деталях не должно быть видимого слоя смазки, эмульсии, металлической стружки и пыли. На деталях не должно быть ржавчины, окалины, заусенцев, сильных царапин. Острые углы и кромки деталей должны быть скруглены или иметь фаски, за исключением технически обоснованных случаев. Требования довольно жесткие, потому что гальванически осажденное покрытие не только не скрывает неровности основного металла, но, наоборот, делает их более заметными [5].

Способы улучшения качества гальванических покрытий

Одним из способов улучшения качества гальванических покрытий является покрытие не чистым металлом, а сплавом этого металла с каким-либо другим металлом. Условие совместного разряда двух катионов металлов на катоде – равенство потенциалов их разряда.

Например, введение молибденовой кислоты (H_2MoO_4 (28–32 г/л)) в электролит стандартного хромирования (CrO_3 (250–300 г/л) и H_2SO_4 (2,5–3 г/л)) при той же температуре (50–60 °С) и плотности тока процесса (45–60 А/дм²) дает на катоде сплав Cr–Mo (содержание молибдена 0,4–0,8 %). В результате повышаются твердость (на 15–20 %) и износостойкость покрытия (~ в 1,5 раза). Также покрытие сплавом Sn–Pb вместо покрытия чистым оловом полностью устраняет явление «оловянной чумы» (переход $\text{Sn}_\beta \rightarrow \text{Sn}_\alpha$). При этом покрытие Sn–Pb имеет лучшую химическую стойкость и меньшую пористость, чем Sn-покрытие. Кроме того, сплав дольше сохраняет способность к пайке, чем Sn-покрытие [1-2].

Переход на новый электролит является широко используемым способом улучшения качества гальванических покрытий или увеличения скорости процесса (что крайне важно в производственных условиях). Перевод хромирования со стандартного CrO_3 (250–300 г/л) и H_2SO_4 (2,5–3 г/л) электролита на саморегулирующийся электролит CrO_3 (200–250 г/л); SrSO_4 (5–6 г/л); K_2SiF_6 (18–20 г/л) позволяет увеличить выход по току при процессе в два раза (до 18–25 %) [1–3]. Стоит отметить, что в целом переход с кислых электролитов на цианистые (CN^-) позволяет значительно улучшить покрываемость сложных по рельефу деталей. При этом уменьшается разнотолщинность покрытия, а также лучше покрываются резьбы, канавки и т.д. Кроме того, покрытие получается более мелкозернистым, соответственно улучшаются его механические свойства. Но цианистые электролиты более ядовиты, у них, как правило, меньше выход по току, чем у кислых электролитов.

В некоторых случаях реальную пользу приносит введение перемешивания электролита, так как уменьшается поляризация, снижается возможность образования питтинга на покрытии (быстрее срываются с поверхности катода (детали) пузырьки водорода), но для некоторых электролитов, к примеру цианистых, это неприменимо [1-4].

В целом повышение температуры электролита (выше технологической), увеличивая выход потоку (кроме процесса хромирования), дает ухудшение структуры покрытия – образуются более крупнокристаллические осадки. Поэтому необходимо в ходе электролиза следить за температурой раствора, которая постепенно понемногу повышается (исходя из закона Джоуля – Ленца $Q = I^2Rt$). Особенно это актуально для процесса хромирования, где применяется значительная плотность тока ~ 50 А/дм². При температуре выше 60 °С (технологическая температура 50–60 °С) на катоде начнет осаждаться мягкий молочный хром [1-3].

В процессе длительной работы ванны (без должной корректировки) состав электролита может значительно меняться, что приводит к ухудшению качества покрытий. В электролитах каждый химический компонент имеет свое четкое назначение, поэтому соотношение концентраций химических веществ требуется неукоснительно соблюдать. Для поддержания стабильного качества покрытий необходим четкий график корректировки ванн.

Для примера ниже приведен один из наиболее распространенных составов никелевых электролитов:

NiSO_4	сульфат никеля	250–300 г/л;
MgSO_4	сульфат магния	50–60 г/л;

H ₃ BO ₃	борная кислота	25–30 г/л;
NaCl	хлорид натрия	3–5 г/л;
NaF	фторид натрия	2–3 г/л .

Компоненты имеют следующее назначение:

NiSO₄ – как основной компонент (источник ионов Ni²⁺);

MgSO₄ вводится для повышения электропроводности электролита;

H₃BO₃ выполняет функцию буфера (поддерживает pH в пределах 5–6) ;

NaF предупреждает образование анодного шлама;

NaCl обеспечивает более равномерное травление анода.

Также в процессе работы ванны в электролите могут накапливаться примеси, присутствие которых негативно сказывается на качестве покрытия.

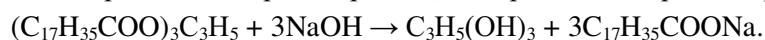
Например, при хромировании (в стандартном электролите CrO₃ и H₂SO₄) мастеру по корректировке необходимо следить сразу за несколькими параметрами:

- накопление в электролите ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ более 10 г/л может привести к понижению кроющей способности (излишние ионы Fe²⁺ и Fe³⁺ удаляются частичной или полной заменой электролита);
- также нежелательно накопление ионов Cr³⁺ более 10 г/л, так как происходит сужение предела, в котором получают износостойкие блестящие осадки (избыток ионов Cr³⁺ из электролита может быть удален длительной проработкой током малой плотности);
- соотношение основных компонентов CrO₃ и H₂SO₄ при процессе хромирования необходимо поддерживать в виде 100 : 1 (если в электролите избыток серной кислоты, его необходимо удалить, проведя реакцию с карбонатом бария BaCO₃, в результате на дно ванны выпадет осадок сульфата бария BaSO₄↓) [3].

Большое влияние на качество покрытий (на их адгезию) оказывает обезжиривание. На загрязненной поверхности электрохимические покрытия либо вообще не образуются, либо будут несплошными и плохо сцепленными с поверхностью детали [1]. В гальваническом производстве часто обезжиривание деталей из любых сталей производят в химическом растворе состава:

NaOH	гидроксид натрия	30-50 г/л;
Na ₂ CO ₃	карбонат натрия	30-50 г/л;
Na ₃ PO ₄	фосфат натрия	30-50 г/л;
Na ₂ SiO ₃	силикат натрия (жидкое стекло)	3-5 г/л.

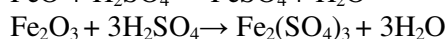
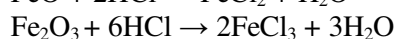
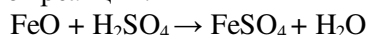
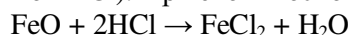
При этом поддерживается температура 60–80 °С, плотность тока D = 2–10 А/дм². Деталь держится в качестве катода 3–5 мин, а затем делается анодом на 1 мин. В случае обезжиривания очень тонких деталей или пружин обработку ведут исключительно на аноде. Для деталей с сильным рельефом поверхности применяют обезжиривание в том же растворе без тока. В этом случае процесс обезжиривания идет гораздо медленнее. Сущность обезжиривания для данного раствора сводится к омылению жиров – к примеру, взаимодействие стеарина (жира) с гидроксидом натрия, приводящее к образованию пропантриола (глицерина) и стеарата натрия (мыла):



Для неомыляемых жиров в состав раствора вводят эмульгатор ПАВ – Na₂SiO₃. Очень важно здесь следить за четким соблюдением пределов концентрации NaOH, так как при концентрации гидроксида натрия выше 100 г/л мыла плохо растворяются и оседают на поверхности обрабатываемых деталей. После обезжиривания обязательно проводится последующая промывка в горячей воде. Затем нужна еще одна промывка в ванне с холодной водой. Нужно следить за тем, чтобы ванны промывки

были чистыми от масляных загрязнений, также необходимо не прикасаться руками (без перчаток) к деталям (для предотвращения повторного зажиривания). Для обезжиривания деталей из Al-сплавов (под анодное окисление) применяется тот же раствор, но без гидроксида натрия NaOH (во избежание растравливания деталей).

Для надлежащего качества гальванического покрытия необходимо непосредственно перед покрытием производить активацию поверхности деталей (удаление тонкой пленки оксидов металлов). К примеру, углеродистые и низколегированные углеродистые стали активируют в 3–5%-ных растворах кислот (серной H₂SO₄ или соляной HCl). При этом в основном протекают реакции:



Определенного улучшения качества покрытия можно добиться применением реверсивного постоянного тока (деталь попеременно держится как минус – больший промежуток времени и как плюс – меньший промежуток времени). Покрытия получаются более мелкозернистыми и плотными [1-2].

Перебои с электроэнергией зачастую приводят к серьезным ухудшениям качества покрытий. Необходимо этого не допускать.

Небольшое, но определенное влияние на качество гальванического покрытия оказывает чистота используемой для приготовления электролитов воды. Для приготовления растворов допускается использование водопроводной воды, но с ограничением по содержанию некоторых ионов (Cl⁻ < 350 мг/л; SO₄²⁻ < 500 мг/л; Fe²⁺ /Fe³⁺ < 0,3 мг/л; Cu²⁺ < 1 мг/л; Zn²⁺ < 5 мг/л). Наилучшим в отношении качества покрытия будет использование для приготовления электролита дистиллята (обессоленной воды). В ваннах улавливания и промывки для обработки особо ответственных деталей также желательно использовать дистиллированную воду [4].

Влияние на качество покрытия оказывает чистота (от примесей) используемых в процессе анодов, поэтому необходимо использовать аноды только нулевой или первой марки. Для необходимого качества гальванического покрытия важно технологически правильно обращаться с анодами. При использовании анодов в первый раз их следует подвергнуть травлению. К примеру, Cu-аноды травятся в азотной кислоте HNO₃, Zn-аноды – в соляной кислоте HCl, оловянные Sn – в гидроксиде натрия NaOH. Аноды следует хранить в чехлах из тканей, стойких к действию растворов гальванических ванн, для предотвращения засорения растворов анодным шламом (особенно это актуально для Ni-анодов). Для чехлов используются бязь ГОСТ 11680-76, ткань хлориновая ГОСТ 20714-75 и др. После окончания работы аноды следует удалять из ванны, расчехлять и чистить до металлического блеска стальными щетками. Крюки для навески анодов на анодные штанги должны быть выше уровня электролита. Распределение анодов по штангам должно обеспечивать равномерность покрытий деталей со всех сторон. Глубина погружения анодов должна соответствовать глубине погружения подвесок с деталями [2].

Одним из способов улучшения качества гальванических покрытий является электроосаждение металлов в ультразвуковом поле (ультразвук – упругие волны с частотой от 20 кГц до 1 ГГц, не слышимые человеческим ухом). При подборе оптимальных условий (к примеру, для покрытий Zn, Cu, Ni – частота 20–25 кГц при интенсивности до 3 · 10⁴ Вт/м²) наблюдается осаждение менее пористых и более равномерных по толщине металлических осадков. Применение ультразвука позволяет использовать в работе менее концентрированные химические растворы. Также влияние ультразвуковых волн позволяет ускорить технологический процесс электроосажде-

ния за счет возможности применения повышенных плотностей тока без ухудшения качества покрытия [3].

Способ улучшения качества покрытий – осаждение вместе с металлом различных порошков (оксидов металлов, карбидов металлов, боридов металлов, полимеров и др.). Включение дисперсных материалов в металлическую матрицу значительно изменяет свойства покрытий, а главное, в несколько раз повышает их износостойкость, антифрикционные характеристики, термическую и коррозионную стойкость. К примеру, качество покрытия можно улучшить введением ультрадисперсных алмазов (УДА) детонационного синтеза (алмазные частицы с размером в несколько нанометров ($1 \text{ нм} = 10^{-9}$ метра), образующиеся при детонации мощных углеродсодержащих взрывчатых веществ в неокислительной среде).

Введение УДА в структуру гальванического покрытия приводит к повышению его твердости и износостойкости, уменьшению пористости. Кроме того, введение наноалмазов в электролит повышает его рассеивающую способность, что, несомненно, важно для сильно рельефных деталей [6].

Износостойкость покрытия можно повысить, сделав покрытие градиентным. В градиентных покрытиях микроструктура и свойства изменяются градиентно от поверхности к подложке. Наиболее часто данный вариант применяют к хромовым либо никелевым покрытиям [3].

В западных странах основное направление развития гальваники имеет уклон в сторону автоматизации производства, обеспечения охраны окружающей среды и охраны здоровья рабочего-гальваника (уход от Cr^{6+} ; Pb^{2+} ; CN^-). Зачастую есть тенденции к замене гальваники на нанесение металлов вакуумным напылением (способ более экологичен, но перевод производства на него связан с большими финансовыми вложениями) [7, 8].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Вансовская К.М. Гальванические покрытия. – Л.: Машиностроение, 1984. – 111 с.
2. Тихонов К.И. Электролитические и химические покрытия. – Л.: Химия, 1990. – 288 с.
3. Мельников П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1995. – 296 с.
4. Дасоян М.А. Технология электрохимических покрытий. – М.: Высшая школа, 1988. – 285 с.
5. ГОСТ 9.301-86. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования.
6. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – СПб., 2003. – 344 с.
7. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия. – М.: Высшая школа, 2001. – 624 с.
8. Kensuke Kuroda, Masazumi Okido. Improved surface morphology and corrosion resistance for galvannealed coatings. Nagoya. 2012.

Статья поступила в редакцию 14 октября 2013 г.

ANALYSIS OF THE WAYS TO IMPROVE THE PLATING QUALITY

S.S. Kretov

Samara State Technical University
244, Molodogvardeyskaya st., Samara, 443100

On the basis of practical experience and analysis of the publications the ways to improve the plating quality are given.

Keywords: *electroplating, electrochemical deposition, improve the quality of plating.*

Sergey S. Kretov, Postgraduate Student.