



ТЕХНОЛОГИЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

|| Основные методы нанесения электрохимических покрытий ||

Блок 6 модуль 17

Автор: доц. Глушкова Д.Б.

Lect9_1M_TKMIM_GDB_31.03.15

ПЛАН

1. Методы нанесения электрохимических покрытий из водных растворов
2. Электрохимические покрытия благородными металлами
3. Получение композиционных электролитических покрытий
4. Электроосаждение из солевых расплавов
5. Специальные области применения электроосаждения

Методы нанесения электрохимических покрытий из водных растворов

Из водных растворов электрохимическими методами получают покрытия поверхности следующими металлами: М, Ре, Со, Сг, Си, 2п,, Сd, Бп, Рь, Аg, Аи, Р?, ЯН, Pd, Яи, 1г, 1п, Оa. Покрытия наносят как на металлические поверхности, так и на неметаллы (графит, стекло, керамику, пластмассы).

При нанесении покрытий на неметаллические поверхности их предварительно металлизуют нанесением на поверхность или погружением в раствор хлорного олова, хлористого палладия и др.



Довольно широко используется совместное нанесение двух и более металлов, в результате чего получают покрытия из сплавов (Си - 2п - латуни, Си - Бп - бронзы, сплавов Ре - М, N - Бп, Бп - 2п,, Бп - Рь, Со - М, Аg - Яе).

Возможно, получение покрытий одновременно тремя компонентами: Ре - М - Сг, обеспечивая получение слоя, близкого по составу к известной нержавеющей стали типа 12Х18НЮ.

Электрохимическое меднение

Меднение наиболее широко применяют в качестве промежуточного покрытия при получении многослойных декоративных покрытий никелем, хромом и другими металлами.

Меднению подвергают сталь, чугун, медные (в том числе детали под пайку), цинковые, алюминиевые сплавы, титан и его сплавы. Используют покрытие стали медью для защиты отдельных поверхностей деталей от науглероживания при химико-термической обработке (цементации). Меднение используют в гальванопластике для изготовления матриц при производстве грамафонных пластинок.



Медное покрытие является катодным по отношению к стали, алюминиевым, магниевым и цинковым сплавам. При использовании его в качестве технологического подслоя перед никелированием, хромированием оно уменьшает пористость, повышает сцепление основного слоя покрытия с основой детали.

Как самостоятельное покрытие для защиты от коррозии не рекомендуется в связи с низкой коррозионной стойкостью.

Электрохимическое меднение

Медное покрытие обладает высокой электро и теплопроводностью, пластичностью, выдерживает глубокую вытяжку, развальцовку, хорошо полируется, облегчает приработку, притирку и свинчивание, играет роль сухой смазки при трении скольжения, обеспечивает эффект «безизносности», в свежесажденном состоянии хорошо паяется. С низкотемпературными припоями образует интерметаллические соединения, резко ухудшающие паяемость и прочность паяного соединения.

Кроме чисто медного покрытия, в ряде случаев применяют покрытие сплавом медь - олово. Покрытие высокооловянистым сплавом медь-олово (60% олова) по отношению к стали является катодным.



Рекомендуется для повышения износостойкости электроконтактных деталей, а также для обеспечения пайки. Покрытие применяют и для защитно-декоративных целей. Оно стойко к воздействию щелочей, слабых органических кислот и сернистых соединений.

Электрохимическое меднение

ГОСТ 9.305-84 предусматривает 8 составов, электролитов и, соответственно, режимов ведения процесса электролиза для получения медного покрытия.

Основные способы, получения качественного медного покрытия предусматривают использование цианистых электролитов, содержащих в качестве основы электролитов растворы меди цианистой технической и натрия цианистого технического (свободного).



Кроме того, в электролитах могут использоваться добавки натра едкого технического, аммония роданистого, натрия виннокислого 2-водного. марганца сернокислого 5-водного.

Простейший электролит этого, класса содержит меди цианистой технической 50 - 70 г/л, натрия цианистого технического (свободного) 10 - 25 г/л ($\text{pH} = 10 - 11$, температура $40 - 50^\circ\text{C}$, плотность тока 1 - 5 А/дм скорость осаждения слоя 0,3 - 0,9 мкм/мин). При плотности тока более 2 А/дм проредят обработку с реверсированием тока с соотношением длительности обработки на катоде и аноде, соответственно, 10 - 20:1.

Электрохимическое меднение

Вследствие удержания в составе электролитов цианистых соединений, они представляют серьезную опасность и вредность как для работающих в цехе, так и для окружающей среды. Использование цианистых солей требует создания специальных условий для работающих и сложных методов переработки отходов производства.

Поэтому естественно стремление к замене, цианистых электролитов менее вредными сернокислыми электролитами. ГОСТ 9.305 - 84 предусматривает использование 5 различных составов сернокислых электролитов. Простейшим составом этого типа является электролит, содержащий 150 - 250 г/л меди сернокислой 5-водной и 50 - 70 г/л серной кислоты.



Нанесение меди ведут при комнатной температуре (18 - 25°C) при плотности тока 1 - 3 А/дм². При этом скорость осаждения составляет 0,2 - 0,6 мкм/мин.

Электрохимическое меднение

Обязательным условием ведения процесса в сернокислых электролитах является перемешивание электролита либо механически при нанесении покрытия во вращающихся барабанах, либо путем использования сжатого воздуха, и, соответственно, непрерывная фильтрация растворов.

Модификациями основной ванны являются электролиты, содержащие небольшие добавки натрия хлористого (от 0,03 до 0,15 г/л) и блескообразующие органические добавки в количестве 4 - 6 г/л. При этом плотность тока может быть увеличена до 9 - 11 А/дм, а скорость осаждения увеличивается до 2 мкм/мин.



Для получения медного покрытия на мелких деталях во вращательных барабанах чаще всего используют растворы на основе сернокислой меди в количестве 60 - 90 г/л с калием фосфорнокислым пиро безводным (300 - 330 г/л) и добавкой 2-водной моносодиевой соли 5-сульфосалициловой кислоты.

Температура процесса 18 - 50°C, pH = 8,2 - 8,9. плотность тока 0,5 - 2,0 А/дм.
.Скорость осаждения 0,11 - 0,42 мкм/мин.

Электрохимическое меднение

Для повышения качества медного покрытия, получаемого в сернокислых электролитах перед кислотным меднением рекомендуется наносить тонкий технологический слой меди из цианистого электролита, связь которого с основой лучше, чем слой полученного непосредственно из сернокислого электролита.

Для придания декоративного вида изделиям после меднения может проводиться окрашивание поверхности в растворе сернокислой меди 60г/л натра едкого 45 г/л, пищевого сахара 90 г/л. Окрашивание проводят электролитически на катоде. В качестве анода применяют медь (температура электролита 30 - 40°С, плотность тока 0,01 - 0,02 А/дм, напряжение на шинах не более 1 В; выдержка в зависимости от требуемого цвета от 0,7 до 20 - 25 .мин)



Создание антифрикционных свойств поверхности изделий, хорошей электропроводности в сочетании с повышенной износостойкостью в ряде случаев достигается путем нанесения комплексного покрытия сплавами на основе меди. Такими покрытиями являются покрытия медь-олово, медь-цинк и тройным сплавом медь-свинец-олово.

Покрытие медь-олово наносят на углеродистую сталь, медь и ее сплавы с подслоем меди, алюминий и его сплавы с подслоем химического никеля и меди, титановые сплавы с подслоем никеля и меди.

Электрохимическое кобальтирование и железнение

Кобальт - аналог никеля. Поэтому свойства кобальтового покрытия примерно такие же, как и у никелевого покрытия. Причем оно обладает более высокой твердостью и легче получается блестящим непосредственно из ванн. Однако кобальтирование практически не применяется из-за высокой стоимости и дефицитности кобальта.

Электрохимическое покрытие железом (железнение) используют в основном для восстановления изношенных деталей машин, а также для повышения поверхностной твердости и износостойкости стальных деталей.



Используя различные режимы электролиза можно получать как мягкое железное покрытие, так и очень твердое, превосходящее по твердости, высокоуглеродистую сталь. Основным типом электролитов являются электролиты на основе хлористого железа с соляной кислотой.

Электрохимическое кобальтирование и железнение

Для получения мягкого железного покрытия (твердость 180 - 200 НУ) необходим электролит, содержащий 600 - 650 г/л хлористого железа и 2,0 - 2,5 г/л соляной кислоты. Температура процесса 80 - 100°C, плотность тока 20 - 30 А/дм, скорость осаждения 3 - 5 мкм/мин.

Перед железнением проводят химическую активацию на аноде в растворе серной кислоты 350 - 365 г/л (температура 15 - 30°C, плотность тока 22 для углеродистой стали 40 - 60 А/дм, для чугуна 15 - 20 А/дм, продолжительность до 1 мин). В процессе железнения плотность тока увеличивают до рабочего значения постепенно в течение 10 мин с последующей обработкой в течение времени, достаточного для получения заданной толщины слоя с учетом скорости осаждения.



Для получения твердого железного покрытия (твердость НУ500 - 700) электролит должен содержать хлористого железа 350 - 450 г/л и 2 - 3 г/л соляной кислоты. Процесс ведут при температуре 60 - 70°C и плотности тока до 50 А/дм². Скорость осаждения до 6,5 мкм/мин. В качестве анодов при железнении используют низкоуглеродистую сталь.

Электрохимические покрытия благородными металлами

Золотое покрытие и покрытие сплавами золото - никель применяется преимущественно для обеспечения низкого и стабильного переходного электрического сопротивления контактирующих поверхностей, повышения поверхностной электропроводности.

В качестве покрытий сплавами используются составы, содержащие 99,9 - 93,0% золота и 0,1 - 7,0% никеля. покрытия золотом и его сплавами с никелем являются катодными по отношению к покрываемым металлам и защищают их механически.



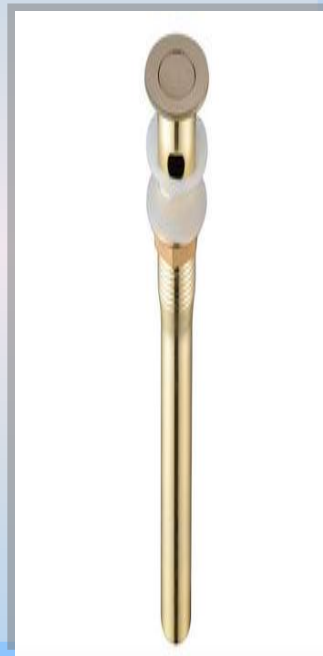
Микротвердость золотого покрытия 392 - 980 МПа, удельное электросопротивление при температуре 18°С $2,2 \cdot 10^{-8}$ Ом м. внутренние напряжения 59 - 147 МПа. однако золотые покрытия, полученные из цианистых электролитов, работающие в контактных устройствах, склонны к возрастанию адгезии трущихся поверхностей при работе.

Покрытие обладает высокой тепло- и электропроводностью, химической стойкостью, в том числе в атмосфере с повышенной влажностью и в серосодержащих средах. Покрытие сплавами золото-никель наряду с высокой тепло- и электропроводностью характеризуется высокой твердостью, повышенным сопротивлением износу отсутствием склонности к свариванию.

Электрохимические покрытия благородными металлами

Нанесение золотого покрытия из кислых электролитов не обладает этим дефектом. Золотые покрытия и покрытия сплавами золото-никель не вызывают возникновения высоких остаточных внутренних напряжений в слое, имеют высокую коррозионную стойкость в различных агрессивных средах и сохраняют стабильными во времени свои характеристики.

При осаждении золотого покрытия на латунь рекомендуется предварительно наносить на поверхность детали подслои никеля, главным предназначением которого является предотвращение диффузии цинка на поверхность золотого покрытия из основы сплава при температурах до 350 °C. При этом следует применять способы никелирования, не вызывающие больших внутренних напряжений.



С оловянно-свинцовыми припоями золотое покрытие и покрытие сплавами золото - никель образует хрупкие интерметаллические соединения, снижающие механическую прочность паяного соединения и коррозионную стойкость покрытия. Поэтому следует избегать прямого контакта золотого покрытия с оловом и свинцом паяного соединения, выполняя разделительные покрытия, например, никелем.

Электрохимические покрытия благородными металлами

Серебряное покрытие

получают из растворов азотнокислого серебра или из соли калия дициано - (1) - аргентата с добавками цианистого или роданистого калия и других добавок. серебряное покрытие является катодным по отношению к покрываемым металлам. оно рекомендуется к применению для обеспечения низкого контактного электросопротивления, для улучшения поверхностной электропроводности.



покрытие характеризуется высокой электро- и теплопроводностью, пластичностью, отражательной способностью. Оно обладает низкой твердостью, небольшим сопротивлением механическому износу и незначительными внутренними напряжениями.

Однако имеют склонность к свариванию. Покрытие хорошо выдерживает гибку и развальцовку, но плохо переносит опрессовку в полимерные материалы. Покрытие подвержено миграции по поверхности под действием разности потенциалов.

Электрохимические покрытия благородными металлами

под действием соединений хлора, аммиака, серо- и фенолсодержащих веществ на поверхности серебряных и серебросодержащих покрытий (покрытий сплавами серебра) образуется пленка, вызывающая повышение переходного электросопротивления и затрудняющая пайку. микротвердость покрытия 883 - 1370 мпа, в течение времени может уменьшаться до 558 Мпа.

не допускается применять серебряное покрытие в качестве подслоя под покрытие золотом из-за диффузии серебра через золото с образованием на поверхности непроводящих пленок. при этом возможна нестабильность переходного сопротивления и полный отказ контактной пары.



электросопротивление при 18°с 1, 610
Омм

Получение композиционных электролитических покрытий

Композиционными электролитическими покрытиями (КЭП) называют покрытия, получаемые осаждением металлов с частицами веществ, обладающих высоким сопротивлением коррозии, эрозии, износу и т.д., например, с оксидами металлов, карбидами, силицидами, нитридами, боридами, а также с ультрадисперсными порошками искусственных алмазов.

Абразивный инструмент (микронапильники, абразивные диски для резки труднообрабатываемых материалов) получают с использованием композиционных электролитических покрытий никелем (кобальтом, хромом и др.) с включениями частиц алмаза, эльбора, карборунда и др.



Абразивный инструмент

Осаждение алмазоносного слоя на никелевой основе проводят в следующем электролите, г/л: никеля сульфат 250 - 300, никеля хлорид 40 - 50, кислота борная 20, диоксид кремния 50 - 60, алмазный порошок 100 - 300 (рН раствора 4 - 5). Осаждение ведут при температуре 50 - 55°C при катодной плотности тока 0,8 - 2,4 А/дм .

Получение композиционных электролитических покрытий

Для стабилизации суспензии (частицы алмаза должны находиться во взвешенном состоянии) осаждение ведут в геле, образованном коллоидными частицами двуоксида кремния или двуоксида титана.

Кроме осаждения металлов с частицами порошков, возможно нанесение композиционных покрытий путем осаждения металлов с волокнами и тонкими нитями из вольфрама, бора, карбида кремния и другими материалами, имеющими высокие значения твердости, прочности, упругости, износостойкости, изменяя свойства нанесенного гальванического покрытия, повышая эксплуатационные характеристики деталей машин.



Покрытие бором

Электроосаждение из солевых расплавов

Метод применяется для модификации поверхности и повышения ее твердости путем электроосаждения из расплавов солей тугоплавких металлов или металлоидов на более дешевые или мягкие подложки.

Электроосаждение из расплава солей при температурах 400 - 900 °С приводит к восстановлению металлов и образованию диффузионной связи тугоплавких металлов и металлоидов, поскольку они осаждаются не в виде когерентного покрытия, а в виде отдельных частиц.



Подложки из мягких металлов, например меди, легко окисляются. Такие металлы, как Fe, Ni, Co, Mo, Cr и др., могут быть диффузионно покрыты Be, W, Al, B, Ti, V, Cr, Mn, U, Zr и редкоземельными металлами из расплава фторидов или хлоридов. Заслуживает внимания дальнейшее улучшение характеристик компонентов, участвующим в процессе.

Нанесение электролитических покрытий из расплавов солей представляет большой интерес с точки зрения повышения твердости и коррозионной стойкости.

Электроосаждение из солевых расплавов

Приведем несколько примеров электроосаждения из солевых расплавов:

- 1) молибден катастрофически окисляется на воздухе при 650 °С а при силицировании поверхности может выдержать вдвое большую температуру;
- 2) из расплавов солей на сталь могут быть нанесены А1, В, Сг, и V;
- 3) возможно получение на поверхности твердой смазки Мо - В;
- 5) возможно совместное осаждение на сталь хрома и иттрия.



За исключением чистого хрома и сплавов вольфрама и молибдена, из перечисленных выше тугоплавких металлов не может быть получено когерентное покрытие в случаях, как водных электролитов, так и расплавов солей. Из водных электролитов содержащих ионы этих металлов, водород выделяется преимущественно на катоде, и даже из расплавов солей металлы осаждаются в основном в виде частиц или дендритов.

Электроосаждение из солевых расплавов

Наиболее подробно исследованы электролиты на основе расплавов галогенидов. Самый известный промышленный процесс с использованием данного метода экстракция алюминия.

Известны также электролиты на основе фторидов, хлоридов, фторид-хлоридов, а также несколько низкотемпературных органических расплавов. Процесс изготовления когерентных покрытий запатентован в 1966 г.



галогениды

Покрyтия из всех тугоплавких металлов, кроме титана, получают из расплава чистого фторида с соблюдением соответствующих условий: валентное состояние для Cr, V и Mo должно быть + 3; для Nb, Zr и Hf + 4; для Th + 4 или + 5 и для Ta + 5; проводящая подложка должна быть из более благородного металла, чем тот, который на ней восстанавливается.

Рабочие температуры электролитов превышают 750 - 850 °С. Основным электролитом является YB - KB с добавками фторидов тугоплавких металлов в соответствующих концентрациях.

Электроосаждение из солевых расплавов

Метод нанесения покрытий из расплава солей применяется не так давно, как другие методы нанесения тугоплавких металлов и керамики (CVD и PVD), хорошо зарекомендовавшие себя как процессы, с помощью которых можно наносить все перечисленные выше металлы и металлоиды.

Исключение составляют, по-видимому, лишь металлы платиновой группы. Для нанесения покрытий из расплавов солей требуется точное соблюдение условий протекания процесса. Чтобы результаты были воспроизводимыми, необходимо длительное время контролировать и поддерживать неизменными многие параметры, что достаточно трудоемко.



Состав электролита не должен содержать влаги и загрязняющих окислов. Процесс осуществляется в атмосфере инертного газа (например, аргона или гелия), который довольно дорог. Компоненты электролита активно взаимодействуют с металлической подложкой и металлическими деталями установки, и всякий контакт с воздухом недопустим.

Данный метод может найти специальное, очень ограниченное применение, для которого оправдывается его высокая стоимость.

Электроосаждение из солевых расплавов

Несмотря на то, что хром может быть нанесен с почти 100%-ной эффективностью, по сравнению с 15 - 30%-ной при осаждении из водных электролитов, промышленное использование метода нанесения покрытий из расплава солей экономически невыгодно.

В связи с этим его промышленное применение весьма ограничено. С помощью данного метода можно наносить тугоплавкие металлы на небольшие изделия.



Ввиду высокой сложности метода его применение возможно в мелкосерийном производстве небольших изделий или стратегически важных деталей, если это оправдано экономически.

В процессе осаждения покрытия и термообработки образуются тугоплавкие покрытия с прочным диффузионным соединением.

Специальные области применения электроосаждения

Методом электроосаждения при комнатной температуре получены волоконные композиты А1 - С, что трудно осуществить другим методом, так как при 500 °С происходит охрупчивание

Нанесение электролитических покрытий из водных растворов применяется также для плакирования никелем урановых сердечников, покрытия магнием, получения параболических зеркал гальванопластикой, нанесения износостойких до 700 °С композиционных покрытий Со - СгЗС2, износостойкость которых обусловлена наличием частиц Со3О4, удерживаемых в фазе СгЗС2.

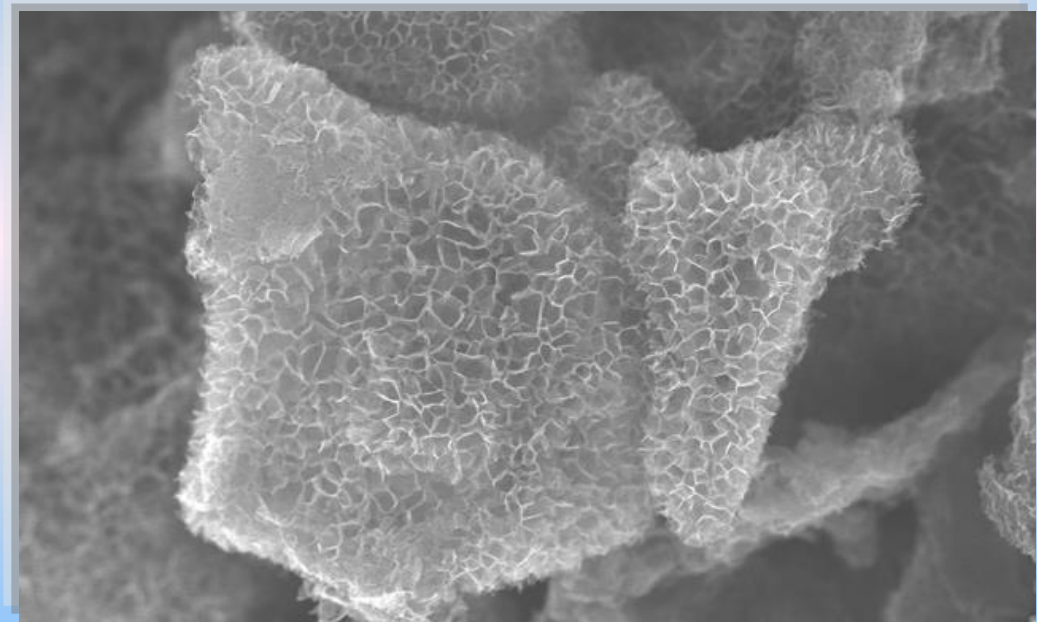


Термообработка улучшает сцепление покрытия с подложкой.

Специальные области применения электроосаждения

Покрyтия Р - А1 могут быть получены методом алитирования из твердой фазы электроосажденных платиновых покрyтий. Эти покрyтия лучше, чем простые алюминидные, которые деградируют вследствие окисления и растрескивания, а также в результате диффузии алюминия внутрь.

Осаждение родия применяется для получения поверхностей электрических контактов. Покрyтия из металлов платиновой группы могут быть нанесены методом электроосаждения из водных электролитов. Главная проблема здесь - наличие на поверхности оксидов, не удаленных при предварительном травлении.



Платиновые гальванические покрyтия могут отслаиваться, особенно достаточно толстые (толщиной более 12,7 мкм).

Специальные области применения электроосаждения

При меньшей толщине покрытия получаются качественными, однако они слишком тонки, чтобы обеспечить защитные свойства. Различие между электроосаждением из водных электролитов и расплавов солей состоит в образовании в последнем случае диффузионной связи (поверхностного сплавления).

В работе рассмотрен процесс электроосаждения кремния из неводного электролита. В качестве электролита был выбран тетрагидрофуран с добавками



Тетрабутиламмонийбромид или перхлорат лития использовался как поддерживающий электролит. Процесс проводился при комнатной температуре в среде азота. Полученное покрытие из кремния имело толщину до 0,25 мкм.

Контрольные вопросы:

1. Характеристика метода нанесения электрохимических покрытий из водных растворов.

2. Расскажите об электрохимическом меднении.

3. Сформулируйте особенности электрохимического кобальтирования и железнения.

4. об электрохимическом покрытии благородными металлами.

5. В чем заключается получение композиционных электролитических покрытий?

6. Что представляет собой электроосаждение из солевых расплавов?

7. назовите основные недостатки электроосаждения из солевых расплавов.

8. Назовите области применения электроосаждения.



Кафедра технології металів і матеріалознавства

E-mail diana.borisovna@gmail.com

**Автор: доц. Глушкова Д.Б.
Lect9_1M_TKMIM_GDB_31.03.15**