

Пояснювальна записка

до дипломної роботи

магістра

Освітньо-кваліфікаційний рівень

Напрямок підготовки (спеціальність) 132 «Матеріалознавство»
Освітньо-професійна програма Відновлення та технічний сервіс
автомобілів»

на тему: «Дослідження особливостей нанесення металевих
покриттів хімічним способом»

Шифр **MP TAM 23.22367. 000 ПЗ**

Виконав: студент 2-го курсу, група МТВАм 22-1


Підпис

О.В. Решетник
Ініціали, прізвище

Керівник к.т.н., доц. каф. ТАМ.


Підпис

В.А. Гончар
Ініціали, прізвище

До захисту допускаю:

Зав. кафедри ТАМ д.т.н., проф.


Підпис
О.В. Диха
Ініціали, прізвище

16 12 2023 р.

На тему «Нанесення металевих покриттів хімічним способом»

Обсяг пояснювальної записки – 101 сторінок, кількість рисунків - 16, таблиць - 3, додатків, кількість джерел згідно із переліком посилань - 28.

Широко використовуваним методом захисту металів від корозії є нанесення на їх поверхню покриття із шару інших металів. Це забезпечує захист металевої поверхні від дії корозійних середовищ. Покриваючі метали, як правило, кородують з низькою швидкістю, оскільки утворюють щільні оксидні плівки.

Ця технологія має свої переваги, такі як використання лише стисненого повітря та електроенергії, відсутність нагрівання та окислення частинок металу та підкладки, технологічна простота та відсутність шкідливих газів інших небезпечних факторів.

У великомасштабному виробництві хімічні та електрохімічні методи залишаються найбільш поширеними для захисту металів від корозії, декоративного оздоблення та надання спеціальних властивостей виробам. Гальванічні металопокриття на пластмасах та інших діелектриках широко використовуються для захисно-декоративної обробки та виготовлення різноманітних технічних виробів, зокрема радіотехнічних та електронних пристроїв.

Сучасна різноманітність хімічних методів нанесення металевих покриттів потребує систематизації та оптимізації інформації для ефективного використання цих методів. Такий огляд є важливим для подальших досліджень та розвитку технологій нанесення металевих покриттів.

Ціль випускної роботи. Описати технології нанесення покриттів та підбір сумішей для нанесення покриттів і їх властивості.

У даній випускній роботі ми докладно аналізували, розглядали технології нанесення покриттів на поверхні, підготовчі та контрольні операції

Перелік ключових слів: покриття, відновлення, електроліт, підготовка

Факультет інженерії, транспорту та архітектури

Кафедра трибології, автомобілів та матеріалознавства

Освітньо-кваліфікаційний рівень магістр

Напрямок підготовки (спеціальність) 132 «Матеріалознавство»

Освітньо-професійна програма Відновлення та технічний сервіс автомобілів»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ТАМ

проф., д.т.н. Диха О.В.

10.10

2023 року

З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ

Решетнику Олександр Василювичу

Прізвище, ім'я, по батькові

1. Тема проекту (роботи) _____

Нанесення металевих покриттів хімічним способом

керівник проекту (роботи) Гончар Володимир Антонович к.т.н., доц.

Прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання

Затверджено наказом університету від _____ 2023р. № 83 (28)

2. Строк подання студентом проекту на кафедру 10 грудня 2023 року

3. Вихідні дані до проекту (роботи) Матеріали практики; Способи нанесення покриттів; нормативно – технологічна документація підготовці, нанесенні покриттів і контролю якості після; вимоги з охорони праці і безпеки роботи при виконанні ремонтних робіт; техніко – економічні показники роботи підприємства.

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)

1 Об'єкт дослідження – процеси нанесення покриттів; 2 Технології нанесення покриттів; 3.Процеси підготовки та контролю в процесі нанесення покриттів; 4. Зразки з різних марок сталей.

5. Перелік графічного матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслень) _____

Графічна частина роботи представлена у вигляді презентації на слайдах

6. Консультанти розділів проекту (роботи)

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання_----

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Строк виконання етапів проекту (роботи)	Приміт
1	<i>Літературний огляд</i>	<i>30.09.2023</i>	
2	<i>Технологічний розділ</i>	<i>25.10. 2023</i>	
3	<i>Дослідницький розділ</i>	<i>15.11. 2023</i>	
4	<i>Оформлення розрахунково–пояснювальної записки</i>	<i>22.11. 2023</i>	
5	<i>Оформлення презентації магістерської роботи</i>	<i>1.12. 2023</i>	
6	<i>Нормоконтроль магістерської роботи</i>	<i>5.12. 2023</i>	
7	<i>Підписання розділів. Затвердження дати захисту</i>	<i>10.12. 2023</i>	

Студент

Решетник
Підпис

Керівник проекту (роботи)

Гончар
Підпис

Решетник О.В.

Ініціали, прізвище

Гончар В.А.

Ініціали, прізвище

ЗМІСТ

1. Вступ	5
2. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.	7
2.1. Підготовка поверхні виробів перед нанесенням покриттів	8
2.1.1. Механічна підготовка.	9
2.1.2. Знежирення.	10
2.1.3. Травлення.	11
2.1.4. Знешкодження.	15
2.1.5. Активування.	28
2 Види обробки	32
2.1. Хімічне нікелювання	32
2.2. Технологічні процеси осадження Ni-P-покриттів	42
2.3. Хімічне кобальтування	59
2.4. Осадження нікель-фосфорних та кобальт-фосфорних покриттів, легованих іншими металами	66
3. Хімічне міднення	73
4. Устаткування для процесів хімічного осадження покриттів	79
3. ВИСНОВКИ	87
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	88
ДОДАТКИ	91

MP TAM 23.22367. 000 ПЗ

Змн	Арк.	№ докум.	Підпис	Дат	Лім.	Арк.	Акрушів
Розроб.		Решетник	<i>Решетник</i>			4	101
Перевір.		Гончар	<i>Гончар</i>				
Реценз.							
Н. Контр.		Бабак	<i>Бабак</i>				
Затверд.		Диха	<i>Диха</i>				

Нанесення металевих покриттів хімічним способом

ХНУ група МТВАм 22-1

1. Вступ

Широко використовуваним методом захисту металів від корозії є нанесення на їх поверхню покриття із шару інших металів. Це забезпечує захист металевої поверхні від дії корозійних середовищ. Покриваючі метали, як правило, кородують з низькою швидкістю, оскільки утворюють щільні оксидні плівки.

- гаряче– короткочасне занурення у ванну із розплавленим металом;
- виготовлення біметалічних листів (залізо та мідь, алюміній та дюралюміній, вуглецева сталь та нержавіюча сталь тощо);
- гальванічне покриття - електроосадження з водних розчинів електролітів;
- металізація – напилення [2, 3];
- дифузійне покриття – обробка порошками за підвищеної температури у спеціальному барабані;
- за допомогою газофазної реакції.

В обробці металів для захисту від корозії та надання їм особливих властивостей широко використовуються різні методи нанесення металевих покриттів. Наприклад, одним із дифузійних методів є занурення виробів у розплав хлориду кальцію, де розчинені метали наносяться на поверхню металу. Для виробів екстер'єрного характеру застосовуються також сусальне золочення та сріблення, або наклеювання тонких листочків золота чи срібла на поверхню виробу.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		5

Ще одним цікавим методом є металізація, яка використовує розпилення розплавленого металевго дроту струменем стисненого повітря. Цей метод дозволяє створювати стійкі металеві покриття на різноманітних поверхнях.

У сучасний період широкого поширення набули нові технології нанесення металевих покриттів за допомогою надзвукового удару частинок в поверхню. Цей газодинамічний метод передбачає прискорення частинок порошкових матеріалів (таких як алюміній, мідь, цинк, нікель, олово, свинець, бабіт) до надзвукових швидкостей за допомогою стисненого повітря.

Ця технологія має свої переваги, такі як використання лише стисненого повітря та електроенергії, відсутність нагрівання та окислення частинок металу та підкладки, технологічна простота та відсутність шкідливих газів інших небезпечних факторів.

У великомасштабному виробництві хімічні та електрохімічні методи залишаються найбільш поширеними для захисту металів від корозії, декоративного оздоблення та надання спеціальних властивостей виробам. Гальванічні металопокриття на пластмасах та інших діелектриках широко використовуються для захисно-декоративної обробки та виготовлення різноманітних технічних виробів, зокрема радіотехнічних та електронних пристроїв.

Сучасна різноманітність хімічних методів нанесення металевих покриттів потребує систематизації та оптимізації інформації для ефективного використання цих методів. Такий огляд є важливим для подальших досліджень та розвитку технологій нанесення металевих покриттів.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		6

2. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.

Процес хімічної металізації може бути каталітичним або автокаталітичним, при цьому каталізатором виступає поверхня виробу. Використовуваний розчин містить сполуки металу, що наноситься, і відновник. Оскільки каталізатором є поверхня виробу, виділення металу відбувається саме на ній, а не в об'ємі розчину.

На сьогоднішній день розроблено методи хімічного покриття металевих виробів нікелем, кобальтом, залізом, паладієм, платиною, міддю, золотом, сріблом та деякими сплавами на основі цих металів. В ролі відновників використовують гіпофосфіт і боргідрид натрію, а також формальдегід.

Хімічне нікелювання, наприклад, дозволяє наносити захисне покриття, проте важливо враховувати, що цей процес не підходить для всіх типів металів.

Металеві покриття можна умовно розділити на дві групи:

- корозійностійкі;
- протекторні.

Покриття сплавів на основі заліза можна розділити на дві групи, враховуючи електрохімічні властивості металів. В першу групу входять метали, які є більш електропозитивними за залізо, такі як нікель, срібло, мідь, свинець та хром. Ці метали, стоячи праворуч від заліза в електрохімічному ряду, більш стійкі до корозії.

До другої групи входять метали, які є більш електронегативними за залізо, такі як цинк, кадмій та алюміній. Ці метали, стоячи ліворуч від заліза в електрохімічному ряду, менш стійкі до корозії.

У повсякденному житті найпоширеніші залізні покриття це цинкові та олов'яні. Оцинковане залізо використовується для покрівель будинків, тоді як олов'яне залізо (біла жерсть) застосовується у виробництві консервних банок.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		7

Ці металеві покриття служать для захисту заліза від корозії, забезпечуючи його тривалу службу. Однак при пошкодженні покриття внаслідок подряпин або тріщин корозія може стати інтенсивнішою через гальванічний ефект між металами.

Хімічний метод нанесення покриттів, такий як хімічне нікелювання, здатний покращити стійкість металевих поверхонь до корозії, проте він може мати деякі обмеження, такі як нерівномірність розподілу покриття на деталях складного профілю чи утруднення нанесення покриття на вузли з різних металів та неметалів. У цьому контексті, розробка інших методів, таких як хімічне міднення та інші, є важливою для подолання цих обмежень і вдосконалення технологій металізації.

2.1. Підготовка поверхні виробів перед нанесенням покриттів

Підготовка поверхні перед нанесенням металопокриттів є критично важливим етапом і включає кілька основних операцій:

Механічна підготовка: Цей етап включає видалення окалини, жирів, оксидів і задирок за допомогою механічних методів, таких як шліфування, стругання, фрезерування або інші абразивні процеси. Мета - забезпечити чисту і рівну поверхню для подальшого нанесення покриття.

Знежирення: Видалення залишків жирів та масел з поверхні виробу за допомогою спеціальних знежирювачів або розчинників. Це важливо для забезпечення доброї адгезії між металевою основою та наносимим металевим покриттям.

Протруювання: Використання хімічних розчинів або електрохімічних методів для видалення окислення і інших забруднень з поверхні металу. Це покращує якість поверхні та сприяє однорідному нанесенню покриття.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		8

Травлення: Використання кислот або інших хімічних розчинів для видалення тонких шарів металу, що можуть перешкоджати нанесенню покриття або впливати на його якість.

Знешкодження: Видалення залишків хімічних розчинів, які використовуються на попередніх етапах, для запобігання подальшої взаємодії з металевим покриттям.

Активация: Забезпечення активності поверхні для поліпшення адгезії. Це може включати в себе процеси, такі як активация хімічними агентами або обробка поверхні плазмою.

Ретельність і правильність проведення цих операцій суттєво впливають на якість та тривалість металевого покриття, а також на ефективність його захисних властивостей.

2.1.1. Механічна підготовка.

Механічна підготовка великих та середніх деталей перед нанесенням металопокриттів має на меті отримання мікрошорсткості поверхні. Цей процес часто включає в себе мокре або сухе абразивне обдування стисненим повітрям під тиском 0,1 - 0,6 МПа або обробку абразивними колами і стрічками на шліфувально-полірувальних верстатах. Для дрібних деталей масового виробництва застосовують галтування з абразивом у барабанах або дзвонах.

Важливим сучасним методом механічної підготовки є вібраційна обробка, яка може бути механічною або хіміко-механічною. Віброгалтівка чи віброполірування є процесом, під час якого мікронерівності поверхні вирівнюються та дрібні частинки видаляються за допомогою коливального руху робочого середовища. Віброхімічна обробка вважається однією з найбільш ефективних методів в цьому напрямі.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		9

Додатково, у галузях, таких як оптика, широке застосування знаходить процес сатинування. Це обробка деталей скляною пульпою у спеціальних установках, що призводить до матової, бархатистої поверхні.

У процесі обробки використовуються абразивні матеріали, такі як кварцовий пісок, наждачний порошок, електрокорунд, пемза тощо для обробки діелектриків, або розчин лугу, кальцинованої соди, мила та інших речовин для обробки металевих поверхонь. Вибір абразиву або розчину залежить від типу поверхні та матеріалу, який обробляється.

2.1.2. Знежирення.

Спосіб очищення деталей від жирових забруднень визначається їхньою природою. Жири рослинного чи тваринного походження практично не розчиняються у воді, але взаємодіють з розчинами лугів чи солей лужних металів, утворюючи розчинні у воді мила. Жири мінерального походження, такі як мінеральні олії, консистентні мастила, полірувальні пасти тощо, також не розчиняються у воді. Тому для видалення цих забруднень використовують водні розчини поверхнево-активних речовин (ПАР) або спеціальні органічні розчинники.

Органічні розчинники можуть бути горючими або негорючими. До горючих відносяться нафтові фракції, бензин, гас, Уайт-спірит, толуол, а до негорючих - хлоровані та фторовані вуглеводні, такі як трихлоретилен, тетрахлоретилен, чотирихлористий вуглець, хладони (наприклад, фреон-113). Обробка деталей органічними розчинниками може бути здійснена в спеціальному обладнанні.

Після видалення основної кількості жирових забруднень та слідів розчинників, деталі зазвичай піддають хімічному або електрохімічному знежиренню у лужних розчинах. Гарячий лужний розчин, що містить

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		10

емульгатори та речовини, що знижують міжфазний натяг, допомагає розривати жирову плівку на поверхні металу та видаляти її.

Важливим аспектом є врахування можливості знешкодження використовуваних розчинників у стічних водах. Сучасні синтетичні ПАР можуть бути катіоноактивними, аніоноактивними, або неіоногенними, і їх вибір повинен враховувати екологічні аспекти. Щодо органічних розчинників, важливо враховувати їхню токсичність та пожежонебезпечність.

Метод одночасного знежирення та травлення, застосовуючи ПАР для емульгації жирових відкладень, є економічно доцільним, особливо при автоматизованих лініях виробництва.

2.1.3 Травлення.

Так, передтравлення, як операція, що виконується перед травленням, грає важливу роль у підготовці поверхні для нанесення металевого покриття, особливо у випадку діелектриків. Основна мета передтравлення - підготовка поверхні, щоб поліпшити травленість матеріалу, забезпечити кращу адгезію покриття, рівномірний розподіл покриття по всій поверхні та зменшити вплив режимів переробки матеріалу деталі.

Нижче розглянуто деякі аспекти передтравлення:

Травимість матеріалу: Проведення передтравлення допомагає покращити травимість діелектрика. Це важливо, оскільки від цього залежить ефективність травлення та подальшої обробки.

Міцність зчеплення: Застосування передтравлення може призвести до збільшення міцності зчеплення між поверхнею матеріалу та покриттям, що є ключовим фактором у формуванні стійкого з'єднання.

Рівномірність покриття: Правильне передтравлення може сприяти однорідному покриттю поверхні, уникненню нерівностей та дефектів.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>		11

Зменшення впливу режиму переробки: Проведення передтравлення може допомогти знизити вплив температури та тривалості травлення, що може бути важливим у виробничих умовах.

Подовження періоду експлуатації розчину: Правильне передтравлення може позитивно вплинути на тривалість використання травильного розчину, що може зменшити витрати та поліпшити ефективність процесу.

У разі полімерів, використання відповідних розчинників та їх сумішей у передтравленні може допомогти створити оптимальні умови для нанесення металевого покриття на поверхню.

Обрання конкретного методу передтравлення та його параметрів залежить від властивостей матеріалу, вимог до покриття та конкретних умов виробництва.

Процес видалення оксидних плівок з поверхні металів, відомий як травлення, грає ключову роль у підготовці металевих матеріалів для подальших обробок і нанесення покриття. Нижче наведено деякі аспекти травлення металів та видалення оксидних плівок:

1. Умови видалення оксидних плівок: Травлення металевих поверхонь в розчинах кислот, кислих солей, лугів або їх сумішей використовується для ефективного видалення оксидних плівок, які утворюються внаслідок впливу навколишнього середовища та різних обробок.

2. Хімічне травлення чорних металів: Для чорних металів, таких як сталь, часто використовуються розчини сірчаної, соляної та ортофосфорної кислот. Це допомагає видаляти оксидні плівки та підготовлювати поверхню для подальших операцій.

3. Використання інгібіторів: Щоб запобігти корозії виробу під час травлення, до травильного розчину можуть вводити спеціальні добавки, такі як інгібітори.

4. Травлення в сірчаній чи соляній кислоті: Під час травлення сталевих виробів в сірчаній чи соляній кислоті може утворюватися шлак. Його

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		12

видалення може вимагати травлення при кімнатній температурі у відповідних розчинах або використання електрохімічних методів.

5. Травлення для отримання світлої поверхні: Після травлення вуглецевих сталей у розчинах, що містять хромовий ангідрид та інші компоненти, може використовуватися електрохімічне знежирення на аноді в гарячому лужному розчині для отримання світлої поверхні.

Кожен з цих методів травлення вибирається залежно від конкретних властивостей металу, характеру плівки та умов виробництва, і може вимагати оптимізації параметрів для досягнення бажаного результату.

Травлення корозійностійких сталей, нержавіючої та швидкорізальної сталі, а також титану - це важливий процес для видалення оксидних плівок і забруднень з їх поверхонь перед нанесенням покриття або в інших виробничих процесах. Нижче наведено кілька аспектів травлення цих матеріалів:

1. Травлення корозійностійких сталей:

- Головні розчини для травлення корозійностійких сталей включають суміші сірчаної, соляної, азотної та плавикової кислот.

- Додавання солей цих кислот може використовуватися для модифікації розчинів, а ультразвукове травлення може використовуватися для інтенсифікації процесу.

2. Травлення нержавіючої сталі:

- Для видалення травильного шламу з поверхні нержавіючих сталей можуть використовуватися розчини, які включають сірчану кислоту, хромовий ангідрид, натрію хлорид, азотну та плавикову кислоту.

- Температурні та часові параметри обробки можуть варіювати в залежності від конкретних вимог і об'єму травлення.

3. Видалення оксидних плівок та шламу з титану:

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		13

- Для титану можна використовувати розплав їдкого натру при температурі 370-380°C, в який введено гідрид натрію. Це допомагає видалити оксидні плівки.

4. Хімічне травлення кольорових металів:

- Кольорові метали, такі як алюміній та його сплави, можуть травитися в різних кислотах, сумішах кислот або лугах в залежності від виробничих потреб.

Кожен випадок травлення вимагає уважної оптимізації умов для досягнення бажаних результатів і врахування конкретних властивостей матеріалу, який піддається обробці.

Електрохімічне травлення металів - це важливий процес, який використовує електричний струм для зняття матеріалу з металевої поверхні. Цей метод має ряд переваг, таких як зниження витрат хімікатів, скорочення тривалості процесу і практично повне уникнення насичення воднем металу при травленні. Нижче подано деякі деталі стосовно електрохімічного травлення металів:

1. Принцип електрохімічного травлення:

- Електрохімічне травлення відбувається переважно на аноді під впливом постійного струму або застосуванням реверсу струму.

2. Електроліт для травлення тугоплавких металів:

- Для травлення тугоплавких металів, таких як ніобій, хром, титан та їх сплави, може використовуватися універсальний електроліт з наступним складом:

- Плавикова кислота: 3-4%
- Фторид амонію: 5-6%
- Нітрат амонію: 5-6%
- Етиленгліколь: 83-85%
- Вода: 8-10%

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		14

- Цей електроліт має оптимальний склад для проведення ефективного електрохімічного травлення тугоплавких металів.

3. Переваги електрохімічного травлення:

- Зменшення витрат хімікатів: Оскільки травлення відбувається за участю електричного струму, це може допомогти знизити кількість використовуваних хімікатів.

- Скорочення тривалості процесу: Електрохімічне травлення може бути швидшим, порівняно з традиційними методами.

- Уникнення насичення воднем: Використання електричного струму може допомогти уникнути насичення металу воднем, що є проблемою у традиційних методах травлення.

4. Конкретність для тугоплавких металів:

- Універсальний електроліт, який містить плавикову кислоту, фторид амонію, нітрат амонію, етиленгліколь та воду, оптимізований для травлення тугоплавких металів, забезпечуючи ефективність процесу.

Цей метод може бути важливим для підготовки металевих поверхонь до подальших процесів обробки або нанесення покриття.

Таблиця 1. Електроліти та технологічні режими електрохімічного травлення сталей.

Оброблювані сталі		Концентрація, г/л					I, А/дм ³
		H ₂ SO ₄	HCl	HF	FeSO ₄ ·7H ₂ O	NaCl	
Вуглецеві	1	220-520			2-1	21-25	7-12
Кремністі	2		310-360	0,2-0,3			5-12
Леговані	3	85-105					10-25
	4		260-310				5-15

У табл. 1 наведено найбільш поширені склади електролітів для електрохімічного травлення чорних металів [1, 18].

Дякую за надану інформацію. Нижче наведено деталі щодо електрохімічного травлення сталевих деталей, титану, ніобію, та кобальту:

Електрохімічне травлення сталевих деталей:

Склад лужного електроліту:

- Їдкий натрій: 100 г/л
- Триетаноламін: 20 г/л
- Співвідношення тривалості катодного та анодного періодів: 4:4
- Вивантаження деталей проводиться в анодний період.

Електрохімічне травлення титану:

Склад електроліту:**

- Плавикова кислота: 4-5%
- Фторид амонію: 5-6%
- Етиленгліколь: 70%
- Вода: Решта

Електрохімічне травлення ніобію та його сплавів:

Склад електроліту (перший варіант):

- Сірчана кислота: 10%
- Плавикова кислота: 20%
- Етиленгліколь: 70%

4. Склад електроліту (другий варіант):

- Плавикова кислота: 2%
- Фторид амонію: 5-6%
- Нітрат амонію: 3-4%
- Гліцерин: 78-80%
- Вода: 8-10%

Останній електроліт не чинить агресивного впливу на оброблюваний виріб та обладнання.

Електрохімічне травлення кобальту:

5. Склад електроліту:

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		16

- Хлорид кобальту: 25%
- Етиленгліколь: 72%
- Вода: 3%

Ці різноманітні склади електролітів спеціально розроблені для відповідних металів та сприяють ефективному електрохімічному травленню з урахуванням безпеки та ефективності процесу.

Травлення діелектриків та використання розчинів сірчаної кислоти з окислювачами, такими як хромовий ангідрид, біхромат натрію або калію. Цей процес важливий для підготовки поверхні діелектриків до подальшого нанесення металевих покриттів. Дозвольте мені надати кілька додаткових коментарів та уточнень:

Травлення кополімерів стиролу: Під час травлення кополімерів стиролу в розчинах сірчаної кислоти з окислювачем (хромовий ангідрид, біхромат натрію або калію), відбуваються окислення та видалення полібутадієну (каучуку) та впровадження сульфогруп в поверхневий шар пластику. Це поліпшує адгезію між пластиком і металевим покриттям.

Травлення поліпропілену: При травленні поліпропілену видаляються розташовані в поверхневому шарі низькомолекулярні та аморфні ділянки полімеру. Утворюються мікропоглиблення, які полегшують зачеплення з металом, покращуючи адгезію.

Хромової кислота: Хромової кислота викликає окислювальну деструкцію полібутадієнового ланцюга, при цьому утворюються гази CO_2 та H_2O . Цей процес сприяє руйнуванню та віддаленню частин полімеру.

Вказують на важливість травлення для поліпшення міцності зчеплення та загальної якості покриття металевого шару на діелектричних матеріалах. Цей процес впливає на структуру та властивості поверхні, щоб забезпечити оптимальні умови для зчеплення та адгезії.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		17

Особливо важливо враховувати концентрацію сірчаної кислоти в розчині травлення. Зміна концентрації може впливати на рівень розчинення каучуку та інших компонентів діелектрика, а також на руйнівну дію на його каркас. Ваші спостереження про вплив концентрації сірчаної кислоти на вміст хромового ангідриду та руйнівну дію H_2SO_4 є важливими для оптимізації процесу травлення.

Також важливо враховувати, що при вищих концентраціях сірчаної кислоти (50-70%), може відбуватися руйнівна дія не тільки на каучук, але й на каркас пластмаси (наприклад, пластик ABS). Зокрема, це може призводити до пухкості та зниження механічної міцності поверхні.

Підвищення швидкості травлення із збільшенням температури є типовим для хімічних процесів, де температура може впливати на кінетику реакцій. У випадку травлення, підвищення температури може покращувати швидкість взаємодії між розчинником та поверхнею матеріалу.

Стосовно конкретних складів розчинів для травлення різних типів полімерів є дуже цінними. Здавалося б, вони вказують на необхідність налаштування складу травильного розчину відповідно до хімічних і фізичних властивостей конкретного полімеру для досягнення оптимальних результатів.

Насичені розчини хромового ангідриду або біхроматів у концентрованих розчинах сірчаної кислоти широко використовуються для травлення поліолефінів, поліацеталів, полівінілхлориду та інших пластмас. Важливо бути уважним при регулюванні концентрації та складу розчинів, оскільки це може впливати на ефективність травлення та стан отриманої поверхні.

Додавання ортофосфорної кислоти для м'якшого впливу травильних розчинів є цікавим підходом, хоча ви правильно вказали, що це може ускладнити аналітичний контроль. Змочуваність, активація поверхні та регулювання швидкості травлення за допомогою додавання інших добавок також важливі для досягнення оптимальних результатів в залежності від конкретних властивостей матеріалу.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		18

Використання їдкою натру для травлення полікарбонату та поліефірів та включення фтористоводневої кислоти та її солей для силікатних матеріалів також додають аспектів варіативності у виборі оптимальних умов для травлення різних полімерів.

Взаємозв'язок між складом розчину, температурою обробки та природою діелектрика представляє собою складний процес [27]. Тому оптимальний склад розчину та режим травлення для конкретного діелектрика зазвичай визначають експериментально, враховуючи марку та спосіб його виготовлення, параметри виробництва деталі, її геометричну форму, шорсткість поверхні, тривалість експлуатації розчину та вміст у ньому продуктів реакції, а також інші фактори [1, 23, 24, 27, 31].

Оптимальним для травлення пластику АБС-2020 є розчин, що містить (г/л):

- хромову ангідрид CrO_3 від 370 до 380;
- сірчану кислоту H_2SO_4 від 370 до 410.

(При режимі обробки: температура – від 62 до 68 °С, тривалість – від 8 до 15 хвилин).

Для поліпшення змочуваності пластику в розчин травлення вводять 0,5-1,5 г/л препарату "Хромін". З метою відведення продуктів реакції та забезпечення рівномірності концентрації Cr^{6+} та температури травлення, розчин перемішують стисненим повітрям [26].

Після травлення може бути виконаний додатковий крок для видалення залишкового лакового покриття та очищення поверхні [7].

Хромовокислі розчини травлення коригують шляхом введення необхідної кількості хромового ангідриду або біхромату, розчиненого в мінімальній кількості води, а також сірчаної (або сірчаної та ортофосфорної) кислоти [7, 28].

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

У разі виявлення можливих неполадок під час операції травлення у хромовокислих розчинах рекомендується вживати наступні заходи для їх усунення наведені у табл. 2.

Таблиця 2. Основні проблеми в роботі хромовокислих розчинів травлення

Проблема	Причина	Спосіб усунення
Після травлення поверхня пластику блискуча, не змочується водою	Низька температура розчину	Нагріти розчин до потрібної температури
	Занижений вміст компонентів	Перевірити та відкоригувати склад розчину
	Накопичення в розчині більше 40-50г/л Cr^{3+} або важких металів понад 3г/л	Регенерувати чи замінити розчин
	Недостатня тривалість травлення	Збільшити тривалість травлення
Підвищена деформованість деталей	Завищена температура розчину	Перевірити температуру та охолодити розчин

Контроль якості травленої поверхні проводиться візуально або під мікроскопом. Ідеально протравлена поверхня полімеру має гладку текстуру на дотик, втрачає блиск та отримує легку, рівномірну матовість. Вона також добре змочується водою та забезпечує оптимальне зчеплення покриття з основою. Під мікроскопом така поверхня нагадує структуру губки. Середньоарифметичне відхилення мікронерівностей від середньої лінії зазвичай становить $Ra \sim 1$ мкм.

Для визначення мікросорсткості можуть використовуватися різні типи мікроскопів, такі як оптичні, металографічні, растрові та електронні скануючі мікроскопи. Крім того, застосовуються профілометри та профілографи [29]. Ці інструменти дозволяють отримати точні вимірювання мікросорсткості та

структури поверхні, що є важливим етапом у забезпеченні якості травлення та підготовки поверхні для подальших обробок чи покриттів.

2.1.4. Знешкодження.

Для видалення значної кількості Cr^{6+} , що залишається на поверхні діелектрика після операцій уловлювання та/або промивання, застосовується знешкодження. Цей процес включає обробку поверхні одним із розчинів знешкодження. При подальшому активуванні в колоїдному активаторі часто використовують розчин соляної кислоти HCl (щільність 1,19 г/см³) у концентрації 150-500 мл/л. Промивання між цими операціями не проводять (їх виконують перед знешкодженням), щоб стабілізувати розчин активування.

У випадку, якщо промивання після травлення не забезпечує достатнього видалення сполук Cr^{6+} , застосовують знешкодження у двох різних розчинах, наприклад, натрію піросульфіту $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ або соляної кислоти HCl , а потім, після промивання, в розчині соляної кислоти.

Наявність хрому, що залишився на поверхні оброблюваних деталей та пристроїв, може впливати на стабільність наступних розчинів, зокрема сенсibiliзації та хімічного міднення [30].

Склади знешкодження готують, розчиняючи рецептурну кількість компонентів у напівзнесоленій воді, наполовину заповненій, та доводять об'єм до необхідного.

Коригування розчинів можна здійснювати за допомогою хімічного аналізу. Однак, часто їх експлуатують до накопичення значної кількості Cr^{3+} (як підтверджується зеленим забарвленням безбарвного розчину), після чого замінюють свіжими [1, 22].

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		21

2.1.5. Активація.

Активація металевих поверхонь є важливим етапом перед осадженням покриттів на деталях. Мета цього процесу - видалення тонких окисних плівок, що можуть заважати надійному зчепленню покриття з основою. Для активації сталевих деталей рекомендується використовувати розчини соляної або сірчаної кислоти. Протримка сталевих деталей у 5-10%-ному розчині цих кислот протягом 0,1-1,0 хвилини є звичайним методом. Також можна використовувати суміш, що містить 30-50 г/л кожної з кислот.

Для висококремнистих сталей можна використовувати 0,5-1,0%-ний розчин плавикової кислоти для активації. У випадку деталей із сталі 20 мідного покриття, активування може проводитися в розчині, який складається з концентрованих кислот (в % об'єму): азотна - 40, фосфорна - 40, сірчана - 20.

Особливу увагу слід приділити активації сталевих хромонікелевих сплавів, зокрема типу 12Х18Н9Т. Для цих матеріалів можна використовувати хімічне активування в суміші азотної кислоти та біфториду калію, або анодне активування у сірчаній кислоті. Задовільні результати також дає катодне оброблення у соляній кислоті перед осадженням покриттів.

Для нержавіючої сталі і нікелевих сплавів, таких як пермалой, ефективним є процес катодного оброблення в соляній кислоті. Цей процес включає протримку деталей у 15-20%-ному розчині протягом 20-30 секунд при щільності струму 8-10 А/дм². Цей метод дозволяє підготувати поверхню для подальших операцій, зокрема для осадження покриттів.

Цікавим варіантом є катодне активування з одночасним осадженням тонкого шару металу на деталі. За допомогою цього процесу можна досягти хороших результатів при обробці деталей вуглецевої сталі перед пірофосфатним мідненням. Електроліт у цьому випадку містить 250 г/л

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		28

сірчаноокислого нікелю та 50 г/л сірчаної кислоти. Катодна щільність струму складає 8-10 А/дм², а тривалість обробки - 20-30 секунд.

Для деталей із сплаву 40ХНЮ перед нікелюванням рекомендується використовувати після звичайного активування у розведеній соляній кислоті додаткову обробку протягом 1-2 хвилин у суміші, що складається з 650 мл оцтової кислоти, 300 мл концентрованої азотної кислоти, 5 мл соляної кислоти і 1 г барвника метилену. Цей процес допомагає підготувати поверхню для ефективного нікелювання.

Для активування поверхні деталей з міді та її сплавів можна використовувати 0,5-1,0%-ний розчин соляної кислоти або суміш, що складається з 30-50 г/л соляної та 30-50 г/л сірчаної кислоти. Також можна досягти позитивних результатів за допомогою попередньої обробки в 3-6% розчині ціаністого калію, але цей метод застосовується тільки у випадках, коли на деталі буде нанесено покриття з ціаністого електроліту.

Для активації срібла або срібних покриттів перед паладуванням або гальванічним осадженням проводять в 0,5-1,0% розчині сірчаної кислоти. Збільшення концентрації кислоти до 2-3% дозволяє використовувати цей розчин для активації деталей з алюмінію, виготовлених за 1-, 2-, 3 класами точності.

Видалення тонких окисних плівок з поверхні деталей є стандартною процедурою для забезпечення міцного зчеплення покриття з основним металом. Однак дослідження показали, що іноді тонкі окисні плівки певної структури та пористості можуть покращити міцність зчеплення та знизити пористість покриття. Процеси осадження металевих покриттів на попередньо окисдованому алюмінії є прикладом ефективною обробки, де наявність тонкої окисної плівки покращує властивості покриття. Також, сталеві деталі перед хромуванням часто обробляють на аноді, а чавунні - на аноді протягом відповідно 0,5-1,0 хв та 20-30 секунд. Для анодування алюмінію перед осадженням металевих покриттів рекомендується використовувати 30%

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		29

розчин фосфорної кислоти при щільності струму 1,0-1,5 А/дм² протягом 5-8 хв.

Для анодної обробки сталевих деталей перед осадженням на них покриттів запропоновано використовувати розчини наступних складів (г/л):

- Розчин №1: сірчана кислота - 700-800;
- Розчин №2: сірчана кислота - 700-800 і дворомовоокислий калій - 20-30;
- Розчин №3: готується з концентрованих сірчаної та фосфорної кислот у співвідношенні 1:1 за обсягом.

Початкова щільність струму в перших двох електролітах - 10-15 А/дм², у третьому - 15-30 А/дм². У міру формування окисної плівки струм знижується, а напруга зростає до 10-15 В. Коли на аноді починається бурхливе виділення кисню, процес вважається закінченим. Важливо уникати розведення електролітів водою та попадання іонів хлору, оскільки це може призвести до руйнування пасивної плівки та травлення металу.

Деталі з міді та її сплавів перед осадженням на них покриттів з ціаністих електролітів можна обробляти протягом 0,5-1,0 хв на аноді при щільності струму 3-5 А/дм² в електроліті, що містить 30-40 г/л ціаністого калію та 20-30 г/л вуглекислого калію.

Активування діелектричних поверхонь. Процес активування полягає в отриманні каталітично активного металу шляхом взаємодії активатора з адсорбованим відновником на поверхні в розчині сенсibilізації. Отриманий метал рівномірно розподіляється по всій поверхні у вигляді колоїдних частинок або малорозчинних сполук, і повне перетворення таких сполук на метал часто відбувається вже у розчині хімічного покриття.

Успішне проведення процесу нанесення покриття забезпечують частинки паладію діаметром близько 0,005 мкм у кількості 10-15 на 1 мкм². Для активування широко використовують розчини, які містять 0,01-5 г/л дволористого паладію та 0,25-20 мл/л соляної кислоти. Ці розчини надають

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		30

поверхням високу каталітичну активність, стабільність у роботі та застосовність у всіх технологічних процесах отримання хімічних покриттів.

Зазначено, що такі розчини не рекомендується використовувати лише при обробці комбінованих поверхонь (з металу та діелектрика), оскільки внаслідок реакції контактного обміну розчин швидко виснажується і не забезпечує достатньої міцності зчеплення покриття з металевою основою.

Коригують розчини активування на підставі результатів хімічного аналізу концентрованим розчином активатора. У розчині активування не повинні міститися іони заліза (Fe^{3+}), оскільки вони можуть окислювати металеві частинки паладію, що призводить до руйнування центрів каталізу.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		31

2 Види обробки

2.1. Хімічне нікелювання

Умови утворення і застосування Ni - P-покриттів

Хімічне нікелювання широко використовується в галузі гальванотехніки завдяки цінним властивостям покриття, таким як висока рівномірність, велика твердість, значна корозійна стійкість та зносостійкість. Хімічно осаджений нікель має кращі захисні властивості через меншу пористість, порівняно з електро-хімічно осадженим нікелем. Крім того, шари, що містять у своєму хімічному складі фосфор, є більш стійкими до агресивних середовищ, ніж чистий нікель.

Завдяки своїм унікальним властивостям, хімічне нікелювання знаходить застосування в різних галузях машинобудування та приладобудування. Воно використовується для покриття металевих виробів складного профілю, особливо тих, що мають глибокі канали та глухі отвори. Також воно застосовується для підвищення зносостійкості поверхонь деталей машин, що труться, для підвищення корозійної стійкості в агресивних середовищах, таких як киплячий луг та перегріта пара. Крім того, хімічне нікелювання може замінювати хромові покриття, дозволяючи використовувати більш економічні матеріали. Це особливо актуально для покриття сталі, щоб замінити корозійно-стійку сталь за допомогою більш дешевої сталі, покритої хімічним нікелем. Також хімічне нікелювання може бути застосоване для покриття великогабаритної апаратури та різноманітних матеріалів, таких як пластик, скло, кераміка тощо.

Механізм хімічного нікелювання дійсно складний і залежить від ряду факторів, таких як реакційна поверхня, хімічний склад розчину та умови

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		32

процесу. Зазначені дослідження вказують на те, що процес утворення Ni-P (нікель-фосфор) покриттів може спонтанно початися лише на каталітично активних металах, таких як нікель, залізо, кобальт, паладій та алюміній.

Нікелеве покриття також може бути нанесене на інші метали, такі як мідь чи латунь, якщо їх після занурення в розчин привести в контакт з більш негативним металом, ніж нікель (наприклад, алюмінієм). Цей процес ґрунтується на роботі гальванічного елемента, який виникає при контакті металів у розчині. У результаті цього контакту на поверхні металу утворюється шар нікелю, і подальший процес відновлення триває.

Детальний механізм включає ряд електрохімічних реакцій, де залучені різні іони та елементи. Важливо враховувати хімічний склад розчину, конкретні метали та їх взаємодії в контакті.

Метод, який ви описали, де каталітично активний метал (наприклад, паладій) наноситься на поверхню, яку потрібно покрити (наприклад, мідь чи її сплави), дійсно використовується для нанесення покриття на каталітично неактивні метали. Цей метод дозволяє використовувати каталітично активний метал для ініціювання електрохімічних процесів, таких як нікелювання, на поверхні каталітично неактивних металів.

Щодо вибору між кислими та лужними розчинами для хімічного нікелювання, обидва типи розчинів мають свої переваги і застосовуються в різних випадках. Кислі розчини можуть мати більшу стійкість до високої температури, вищу швидкість процесу та забезпечувати кращу якість покриттів. Лужні аміачні розчини також можуть бути використані в деяких випадках залежно від конкретних вимог процесу та властивостей покриття. Вибір розчину часто залежить від конкретних умов та вимог конкретного застосування.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		33

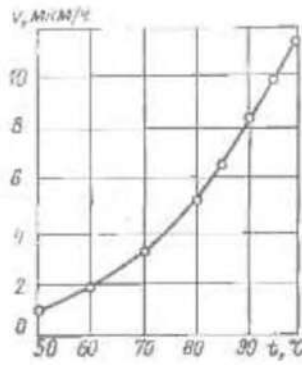


Рис. 2.1. Вплив температури на швидкість утворення покриття.

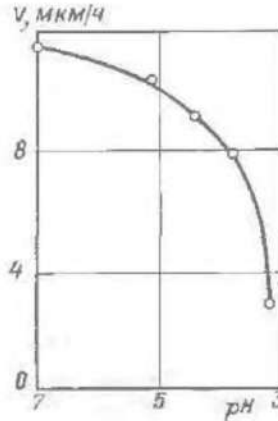


Рис.2.2. Вплив кислотності на швидкість утворення шару покриття.

Кислі розчини. Температура та кислотність розчину грають важливу роль у процесі хімічного нікелювання. Процес не відбувається при низьких температурах, є типовим для багатьох електрохімічних процесів, де температура може впливати на швидкість реакцій. Вищі температури зазвичай прискорюють реакції, включаючи відновлення нікелю.

Щодо кислотності, важливо підкреслити, що оптимальне значення рН може залежати від конкретних умов процесу та вимог щодо якості покриття. У вашому випадку вказано, що найкращі результати досягаються при рН 4.5-5.1. Кислотність розчину може впливати на характеристики покриття, такі як його товщина та якість. Чутливість швидкості осадження до рН - це важливий аспект оптимізації процесу. Важливо забезпечити стабільні умови, де швидкість осадження і якість покриття можуть бути оптимальними.

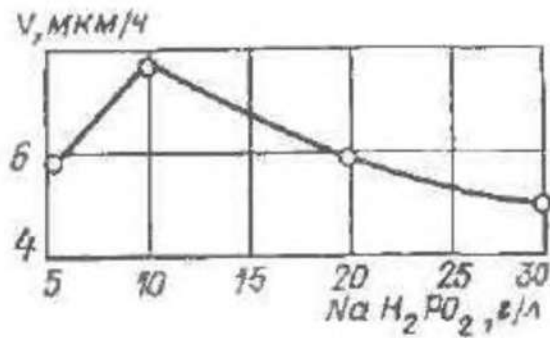


Рис. 2.3. Вплив вмісту гіпофосфіту натрію на утворення покриття.

Вказуємо на важливість оптимальної концентрації гіпофосфіту та інших речовин у розчинах для ефективного процесу нікелювання. Зміна концентрації гіпофосфіту може впливати на швидкість утворення покриття, і важливо знаходити оптимальні умови для досягнення бажаного результату.

Також, використання буферних сполук, таких як солі органічних двоосновних насичених кислот, може бути важливим для утримання стабільної кислотності розчину (рН) під час процесу нікелювання. Збалансовані буферні умови можуть допомогти забезпечити стабільність та ефективність процесу. Правильний вибір буферних розчинів може також впливати на якість та рівномірність покриття.

Узагальнюючи, оптимізація концентрацій та умов у розчинах грає важливу роль у забезпеченні успішного та ефективного процесу хімічного нікелювання.

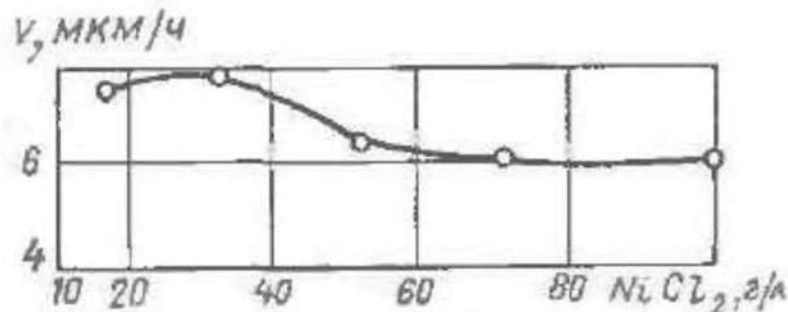


Рис. 2.4. Вплив вмісту хлористого нікелю на швидкість росту покриття.

Впливу домішок на процес нікелювання підтверджує важливість чистоти розчинів та величезного впливу навіть невеликих кількостей домішок на якість та ефективність процесу. Зокрема, іони роданіду та хлористого свинцю мають значний вплив на зупинення процесу нікелювання, навіть при невеликих концентраціях.

Також важливо враховувати вплив інших іонів, таких як солі кадмію та хлористого заліза, які можуть шкідливо впливати на швидкість процесу. Висока концентрація хлористого заліза може значно знизити швидкість нікелювання.

Врахування формування нерозчинних сполук, таких як фосфіт нікелю, та їх вплив на процес також є важливим аспектом. Додавання речовин, які утворюють комплексні сполуки із нікелем, може бути ефективним методом запобігання випаданню опадів фосфіту нікелю.

Узагальнюючи, контроль та оптимізація концентрацій домішок та регулювання хімічного складу розчину є ключовими для досягнення високої якості та ефективності процесу нікелювання.

Використання гліцину та інших амінокислот, таких як α -амінопропіонова, амінобутилова, амінобурштинова, амінодіоцтова, як комплексоутворювачів для нікелювання, є дуже цікавими. Додавання цих речовин в розчин може бути ефективним способом уникнення випадання фосфіту нікелю та поліпшення стабільності розчину.

Також важливо відзначити використання стабілізаторів розчину, таких як сульфід свинцю, тіомочевина, тіосульфат натрію, хромат свинцю та сульфід вісмуту. Ці речовини можуть допомагати утримувати розчин стабільним, ізолюючи фосфіти від взаємодії з розчином та підвищуючи швидкість осадження покриттів.

Загалом, ретельне регулювання складу розчину та використання додаткових речовин для управління його властивостями допомагає забезпечити ефективність та якість процесу нікелювання.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		36

Лужні розчини. Проблеми і переваги лужних ван для нікелювання виявляється важливим для розуміння умов та обмежень цього процесу. Нестійкість лужних ван, пов'язана з випаровуванням аміаку при високій температурі, та менша швидкість відновлення нікелю порівняно з кислими розчинами є факторами, які слід враховувати при розробці оптимальних умов для нікелювання.

Використання сумішей, таких як лимоннокислий натрій та аміак, може полегшити коригування лужного розчину, що робить можливим тривале проведення процесу. Однак важливо контролювати концентрацію розчинів для уникнення негативних наслідків, таких як протікання процесу або погіршення якості покриттів.

Ваші вказівки щодо концентрацій гіпофосфіту та нікелевих солей також є важливими, оскільки вони вказують на необхідність уважно вибирати параметри розчинів для досягнення оптимальних результатів нікелювання. Подальше вдосконалення процесу може включати оптимізацію концентрацій реагентів, регулювання температури та розробку ефективних методів контролю якості покриттів.

Вплив температури та концентрації реагентів на процес нікелювання дуже важливі для розуміння оптимальних умов ведення процесу. Висока температура сприяє швидкішому утворенню покриття, і її регулювання може бути одним із ключових факторів для досягнення бажаних результатів.

Також важливо враховувати оптимальні концентрації хлористого амонію та натрію лимоннокислого, оскільки зміни в їхній концентрації можуть впливати на швидкість нікелювання та якість покриття. Максимум швидкості нікелювання за концентрації хлористого амонію 25 г/л свідчить про важливість оптимізації концентрації реагентів для досягнення максимальної ефективності процесу.

Додатково, вказівка на періодичне додавання до розчину компонентів, таких як сіль нікелю і гіпофосфіт, для підтримання оптимальної концентрації,

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		37

є важливою. Це може забезпечити сталу швидкість нікелювання протягом тривалого часу.

Структура та фізико-хімічні властивості Ni — P-покриттів

Отримані з кислих і лужних розчинів нікелеві осади, маючи відмінності у поверхневому вигляді, можуть виявити різні хімічні та фізичні властивості.

Додавання блискустворювальних речовин, таких як солі кобальту, може значно підвищити блиск та відбивну здатність нікелевих покриттів, зробивши їх більш привабливими естетично. Такі зміни можуть мати важливе значення в певних застосуваннях, де зовнішній вигляд є важливим критерієм.

Стосовно структури нікелевих осадів, ваша інформація про існування різних хімічних сполук, таких як Ni₃P, Ni₅P₂, і Ni₂P, вказує на складність його кристалічної структури. Знання про аморфну структуру нікелю при хімічному відновленні та його перетворення на кристалічний стан при нагріванні до 300 °C вакуумі також важливе для розуміння його властивостей.

Узагальнено відомості надають глибокий інсайт у властивості та структуру нікелевих покриттів, що може бути корисним для подальших досліджень та оптимізації процесів нікелювання.

Ці відомості надають детальний огляд структурних змін, які відбуваються в процесі формування та експлуатації Ni-P-покриттів. Виявлення шаруватості в покритті і зміна концентрації фосфору за товщиною шару осаду вказують на складний механізм формування цих покриттів, де температура та тривалість нагрівання грають ключову роль.

Шаруватість покриття, що спричинена змінами концентрації фосфору, та його подальше укрупнення при підвищенні температури до 700 °C і більше показують динаміку трансформацій у структурі. Виявлення зон перетину осаду (верхня, середня і нижня) при тривалій експлуатації покриттів при високих температурах свідчить про складну природу цих матеріалів.

Зокрема, коагуляція частинок надлишкової фази та утворення дрібнодисперсних часток Ni₃P в середній зоні вказують на процеси, які

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		38

можуть відбуватися в процесі експлуатації при певних умовах. Утворення багатшої фосфором фази Ni₂P₅ є також важливим аспектом, який може впливати на властивості покриття. Ваші докладні відомості про ці процеси допомагають розуміти еволюцію структури Ni-P-покриттів під впливом температурних та експлуатаційних умов.

Міцність зчеплення покриття із металом. Міцність зчеплення нікель-фосфорного покриття з основою є важливим аспектом для забезпечення стабільності та ефективності покриття. Одним із важливих факторів, що впливає на адгезію, є розчин, з якого відбувається осадження покриття. Ви вказали, що покриття із лужного розчину має більшу міцність зчеплення з основою, порівняно з кислим. Це може бути пов'язано з різницею у властивостях та хімічних взаємодіях між покриттям і поверхнею основи в різних розчинах.

Термообробка є іншим фактором, який впливає на міцність зчеплення. Ваша зазначена температура та тривалість нагрівання для досягнення максимальної міцності зчеплення (400-500°C протягом 1 год) вказують на те, що в цьому процесі відбувається дифузія нікелю та фосфору в основний метал, що сприяє утворенню перехідного дифузійного шару. Цей шар може грати важливу роль у підвищенні адгезії покриття.

Важливо також враховувати, що природа матеріалу основи має вплив на міцність зчеплення. На приклад, ви вказали, що адгезія на зразках із легованих сталей може бути трошки нижчою, ніж на зразках із вуглецевої сталі.

Загальною висновком з цих відомостей є те, що оптимізація розчину, термообробка та врахування природи матеріалу основи є ключовими етапами для досягнення максимальної міцності зчеплення та стабільності нікель-фосфорних покриттів.

Пористість. Пористість є важливим параметром для катодних покриттів, зокрема для Ni-P-покриття, оскільки вона визначає їхню здатність захищати метал від корозії. Пористість утворює велику кількість мікро- та

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		39

макропор, які можуть бути шляхами для проникнення вологи і інших агресивних середовищ до металевої основи. Дослідження вказують на те, що пористість нікелевих покриттів може варіюватися в залежності від способу осадження.

Хімічно відновлені Ni-P-покриття менш пористі порівняно з електрохімічно відкладеними покриттями тієї ж товщини. Це може бути пов'язано з різними механізмами утворення цих покриттів та їхньою структурою. Електрохімічне відкладення може утворювати більше пор, оскільки різні електрохімічні процеси можуть призводити до утворення пор відповідного розміру та форми. З іншого боку, хімічне відновлення може утворювати більш щільні, компактні покриття, менше схильні до пористості. Результати вказують на те, що хімічно відновлені нікелеві покриття з меншою товщиною можуть мати пористість, яка відповідає електролітичним покриттям більшої товщини. Це може бути важливою інформацією при розробці та виборі методів нанесення нікелевих покриттів для конкретних застосувань, зокрема для захисту від корозії.

Захисні властивості. Вплив фосфору: Наявність фосфору у Ni-P-покриття впливає на їхні захисні властивості та структуру. Фосфід нікелю і інші фази, що утворюються, можуть визначати пористість та розподіл фаз у покритті, що впливає на стійкість до корозії.

Тип розчину: Характеристики Ni-P-покриття також залежать від того, з якого типу розчину вони відкладені. Здається, що покриття, отримані з кислих розчинів, мають вищі захисні властивості, особливо при високих температурах.

Товщина та вміст фосфору: Товщина та вміст фосфору в Ni-P-покритті є ключовими факторами для забезпечення їхньої ефективності як захисного шару. Оптимальний вміст фосфору може забезпечити високий рівень захисту, але занадто великий або занадто малий вміст може погіршити властивості покриття.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		40

4. Умови експлуатації: Захисні властивості Ni-P-покриття визначаються також умовами експлуатації, зокрема температурою та тиском. Зазначено, що високі температури та тиски можуть впливати на міцність та стійкість покриття.

Узагальнюючи, оптимальний вміст фосфору, товщина та тип розчину для отримання найбільш ефективного Ni-P-покриття може залежати від конкретних умов застосування. Ці властивості варто належним чином враховувати при розробці та виборі методів нанесення Ni-P-покриття для конкретних застосувань.

Мікротвердість нікель-фосфорних покриттів. Жорсткість та коефіцієнти тертя - це важливі показники для оцінки експлуатаційних властивостей нікель-фосфорних покриттів.

Нікель-фосфорні покриття виявляють високу жорсткість, зокрема мікротвердість дорівнює 4500-5000 МПа. Це значення перевищує твердість електролітичних нікелевих покриттів на 1,5-2 рази. Висока жорсткість свідчить про міцність та стійкість покриття, що може бути важливим при його застосуванні у вимогливих умовах експлуатації.

Коефіцієнти тертя нікель-фосфорних покриттів виявляються низькими, особливо при навантаженні до 6,0 МПа. Низькі значення коефіцієнтів тертя можуть бути пов'язані з гарною припрацьовуваністю покриття. Застосування мастильного матеріалу допомагає подальше зниження сил тертя. Максимальні навантаження, які витримуються покриттям до заїдання, є важливими для оцінки його витривалості та ефективності.

Загалом, висока жорсткість та низькі коефіцієнти тертя роблять нікель-фосфорні покриття привабливими для застосування в областях, де потрібна міцність та зниження тертя, таких як трибосистеми, де вони можуть забезпечувати добру зносостійкість та тривалий термін служби.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		41

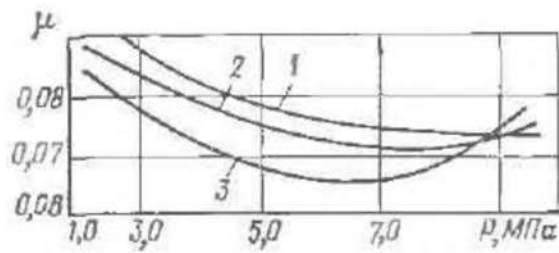


Рис. 2.5. Залежність коефіцієнта тертя при терті сталь-бронза 1, хромовому 2 нікель-фосфорному 3 від питомого навантаження при мастилі АМГ 10.

2.2. Технологічні процеси осадження Ni-P-покриттів

Для досягнення оптимального результату важливо використовувати органічні розчинники та лужні розчини для знежирювання поверхні деталей. Це допомагає видалити забруднення та зайві масла, що можуть перешкоджати адгезії покриття.

Травлення зазвичай виконують у кислотах за наявності інгібіторів корозії. Цей етап допомагає підготувати поверхню для подальшого осадження, забезпечуючи необхідну текстуру та чистоту.

Процес активування може включати обробку поверхні для підвищення її активності перед нанесенням покриття. Це може включати в себе використання хімічних розчинів або електролітичні методи.

Параметри розчинів, такі як рН (кислотність), температура та інші, грають важливу роль у процесі нанесення покриття. Оптимізація цих параметрів може визначати якість та ефективність покриття.

Зазначено, що для деяких металів, таких як чорні та кольорові метали (мідь, латунь), використовують кислі розчини (рН 4,0-6,5). Це може бути обумовлено високою твердістю, зносостійкістю та корозійно-захисними властивостями, які можна отримати за допомогою цих розчинів.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		42

Узагальнюючи, правильна підготовка поверхні є критичним етапом в процесі хімічного нанесення покриттів, і використання відповідних розчинів та параметрів грає важливу роль у досягненні бажаного результату.

Зменшення швидкості нікелювання з часом може бути пов'язане з кількома факторами, такими як накопичення побічних продуктів реакції, збільшення кислотності та утворення нерозчинного осаду. Важливо систематично контролювати умови реакції для підтримання їх оптимального стану.

Вказано, що різні розчини (бурштинокислий натрій, оцтовий натрій, лимоннокислий натрій) мають відмінний вплив на швидкість осадження та товщину шару покриття. Це може бути пов'язано з різним характером реакцій та взаємодією між компонентами розчинів.

Зазначено, що щільність завантаження впливає на швидкість осадження. Це важливо враховувати при проектуванні та експлуатації системи нікелювання.

Вказано, що підтримка оптимального рН, наприклад, гідроксидом натрію, може підвищити швидкість осадження, але також може призвести до порушення оптимальної концентрації компонентів. Систематичне коригування розчинів гіпофосфітом сприяє збільшенню виходу нікелю.

Враховуючи ці фактори, важливо здійснювати систематичний моніторинг та контроль умов процесу нікелювання для забезпечення стабільності та ефективності виробничого процесу.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		43

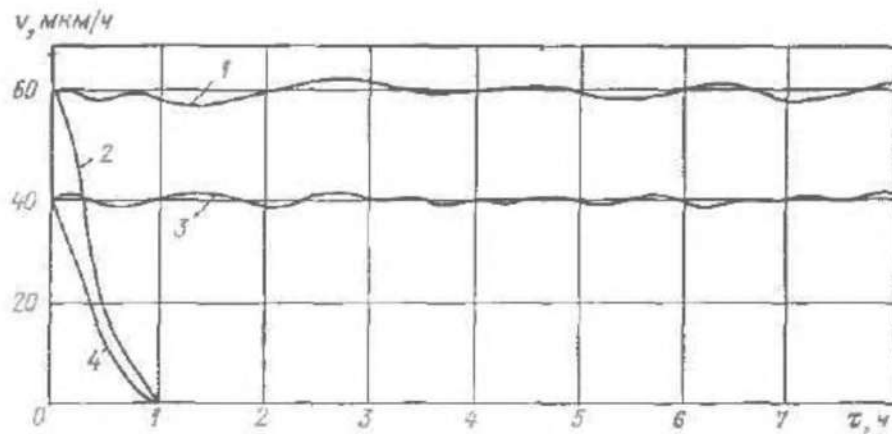


Рис. 2.6. Залежність швидкості осадження від тривалості нікелювання у розчині кислому. 1 – з 15 мг/л сульфїду свинцю та кор.; 2 – те саме, без кор.; 3 – з 15 мг/л аллілчепа та кор.; 4 – те саме, без кор.

Сульфїд свинцю та аллілчеп використовуються як стабілізатори у кислих розчинах для підтримання оптимальних умов для нікелювання. Зазначено, що використання аллілчепа може зменшити швидкість нікелювання порівняно з сульфїдом свинцю, але за допомогою коригування розчину все ще можна здійснювати процес тривалий час.

Додавання малеїнового ангїдриду в розчин для нікелювання призводить до значного збільшення швидкості осадження покриття. Це може бути важливим фактором для підвищення продуктивності процесу та максимізації виходу нікелю з розчину.

Зазначено, що важливо здійснювати систематичне коригування розчинів для підтримання оптимальних умов. Також вказано, що многоразове коригування розчинів є важливим фактором у виробничій практиці.

Ці додаткові деталі підкреслюють важливість точного контролю умов у розчинах для нікелювання та використання стабілізаторів для забезпечення стабільності та ефективності процесу.

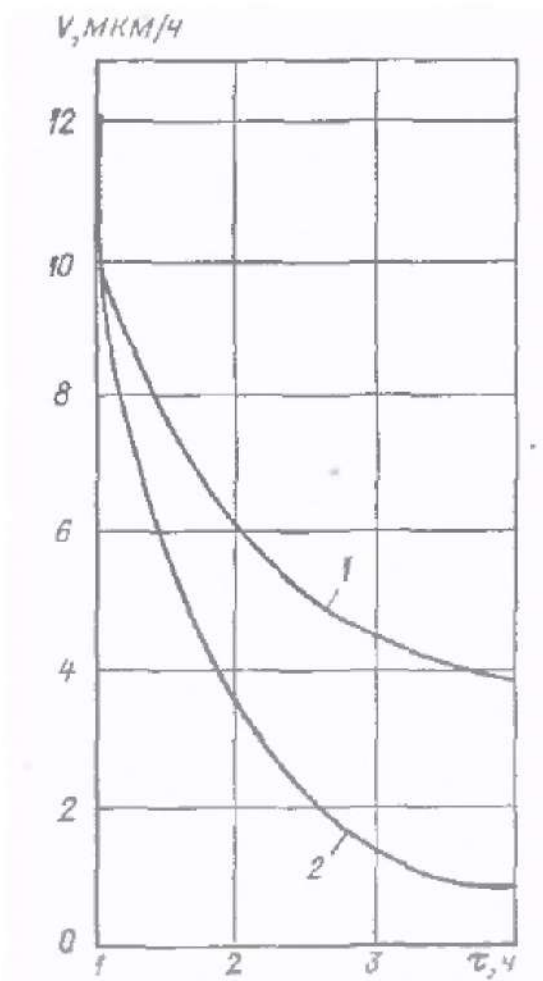


Рис. 2.7. Залежність швидкості осадження від тривалості нікелювання у розчині. 1 – з малеїновим ангідридом (1,5-2,3 г/л), 2 – без малеїнового ангідриду.

Хімічне нікелювання металів

Хімічне нікелювання сталі і сплавів.

Хімічне нікелювання проводиться в кислому або лужному розчині певного складу

Для зняття внутрішніх напружень після нанесення деталі піддають термічній обробці при 200-220 °С протягом 1-2 год. Для підвищення твердості нагрівають за температури 420 °С протягом 1 год.

Зняття недоброякісного нікелевого покриття бажано робити у розчині контрольованого складу

Хімічне нікелювання неметалічних матеріалів (пластмас та неорганічних діелектриків)

Металізація неметалевих деталей є важливим процесом у багатьох промислових галузях, оскільки вона дозволяє надавати деталям металеві властивості, такі як провідність електрики, міцність, стійкість до корозії та інші. Хіміко-електролітичний спосіб металізації, описаний вами, дійсно є зручним і високоефективним.

Деталі з неметалевих матеріалів повинні бути докладно підготовлені перед металізацією. Це може включати в себе очищення, дезактивацію та інші обробки для забезпечення гарного зчеплення металевого покриття.

Деталі занурюються в хімічний розчин, який містить іони металу та відновник, який дозволяє відновлення металу на поверхні деталі.

Отримане хімічне покриття потім може бути зміцнене або розширене шляхом гальванічного насадження, де метал наноситься на деталь з використанням електричного струму.

Зазвичай деталі піддають термічній обробці для зняття внутрішніх напружень та поліпшення механічних властивостей покриття.

Цей процес може бути використаний для різних металевих покриттів, таких як нікель, хром, мідь та інші. Важливо правильно налаштувати параметри процесу для досягнення бажаного результату з точки зору якості та властивостей покриття.

Підготовка поверхні пластмас. Важливі етапи підготовки та виконання хімічного відновлення металів на пластмасових та керамічних поверхнях.

Перед хімічним відновленням металів з пластмаси важливо виконати операцію знежирення, щоб видалити будь-які сліди органічних забруднень чи масел.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		55

Травлення служить для покращення адгезії металевого покриття до поверхні пластмаси, створюючи мікроскопічні зародки, які служать каталізаторами.

Активування – це критичний етап, де на поверхню пластмаси наносять невеликі кількості металевих каталізаторів, таких як паладій, платина, золото або срібло. Ці каталізатори грають роль у подальшій реакції хімічного відновлення металів.

Хімічне відновлення нікелю є автокаталітичною реакцією, оскільки утворений метал служить каталізатором для подальшої реакції. Цей процес важливий для нанесення тонкого шару нікелевого покриття на поверхню пластмаси.

В деяких випадках використовується термічна обробка для зняття внутрішніх напружень та поліпшення механічних властивостей покриття.

Цей процес знаходить широке застосування в різних галузях, де необхідно поєднати металеві властивості з властивостями неметалевих матеріалів.

Розкриємо кроки сенсibilізації утворення каталітичного шару для впровадження каталізаторів, зокрема паладію, на поверхні діелектричних матеріалів:

Використовують розчин хлористого олова у кислоті соляній, де олово використовується для сенсibilізації пластмаси.

Додається соляна кислота, яка не лише слугує стабілізатором, але й перешкоджає гідролізу хлористого олова.

Контрольована тривалість витримки дозволяє оптимально сенсibilізувати поверхню.

Деталі після сенсibilізації промивають в холодній воді.

Під час промивання відбувається гідроліз хлористого олова, що важливо для утворення стабільного каталітичного шару.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		56

Цей процес сенсibilізації грає ключову роль у створенні каталітичного середовища для наступного хімічного відновлення металевого каталізатора, такого як паладій, на поверхні діелектричних матеріалів.

Приготування розчину:

- Розчин хлористого олова розчиняють у дистильованій воді, додаючи соляну кислоту за рецептурою.

- Розчин перемішують, дають йому відстоятися.

Запобігання гідролізу та окисленню:

- Додають гранули металевого олова до розчину для уникнення гідролізу чотиривалентного олова та окислення.

Якісна оцінка придатності розчину:

- Суміш з розчину сенсibilізації та розчину активування оцінюється за зміною кольору. Придатний розчин має червоний або коричнево-червоний колір.

- Якщо розчин стає каламутним або взаємодіє негативно з розчином активування, його слід замінити.

Сенсibilізована поверхня, покрита двовалентним оловом, використовується для активування.

- Іони каталітичного металу (паладію) відновлюються на поверхні за реакцією відновлення.

Цей процес визначається необхідністю створення каталітичного середовища для подальшого відновлення металевого каталізатора (паладію) на поверхні діелектричного матеріалу. Основною метою є забезпечення стабільності розчину та оптимальних умов для утворення каталітичного шару.

Спільний розчин містить солі двовалентного олова та паладію одночасно.

Розподілення паладію: Металевий паладій в колоїдному вигляді рівномірно розподіляється найтоншим шаром по всій поверхні деталі.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		57

Технологічно перспективніший, оскільки виключає необхідність складного коригування двох взаємозалежних розчинів сенсibiliзації та активування. Скорочує кількість ванн на лініях металізації. Спрощує процес металізації та зменшує його вартість. Забезпечує рівномірний розподіл паладію на поверхні деталі.

Цей підхід дозволяє ефективно активувати поверхню для подальшого хіміко-електролітичного осадження металевих покриттів.

Промивання відіграє важливу роль у процесі прямого активування, оскільки забезпечує видалення надлишкових компонентів, які можуть завадити успішному активуванню поверхні.

Важливо визначити оптимальний час промивання. Занадто тривале промивання може призвести до видалення компонентів, необхідних для реакції активування.

Враховуючи важливість реагуючих компонентів, слід уникати їх видалення під час промивання для забезпечення ефективного прямого активування.

Термореактивні смоли, такі як поліамідно-епоксидні, фенолформальдегідні, сечовиноформальдегідні, алкідні, поліаміди, поліетани і поліефіри, використовуються як адгезійні шари без наповнювача.

Застосовуються при металізації виробів з фенольної пластмаси, кополімерів, вінілацетату, ацетатцелюлози, скла та склотканин.

Після сушіння адгезійного шару, наповнювач витравлюють у відповідному розчиннику, створюючи поглиблення в плівці.

Застосування хімічного нікелювання може виявитися вигідним на неметалевих матеріалах, таких як певні пластмаси (наприклад, епоксидні матеріали), завдяки вищій швидкості осадження, стабільності розчину та кращій адгезії.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		58

Частинки металевго нікелю, утворені під час активування, стають каталізаторами процесу нікелювання, що полегшує осадження металевго покриття.

Ці етапи взаємодії допомагають підготувати поверхню для успішного хімічного нікелювання, забезпечуючи ефективну адгезію металевго покриття на неметалевих матеріалах.

Хімічне нікелювання неметалічних матеріалів проводять в спеціальних розчинах.

Ці розчини можна використовувати для хімічного нікелювання неметалічних матеріалів, таких як діелектрики. Розчини відрізняються складом та умовами процесу, що дозволяє вибрати оптимальний режим відновлення нікелю в залежності від конкретних умов і властивостей вихідного матеріалу.

2.3. Хімічне кобальтування

Особливості отримання кобальтових покриттів:

Застосування кобальтових покриттів в сучасній техніці:

У зв'язку з вимогами до матеріалів приладів та механізмів, важливі властивості покриттів, зокрема магнітні властивості. Тонкі магнітні плівки з кобальту мають особливе значення для пристроїв звукозапису та електронних пристроїв (ЕОМ).

Хімічний спосіб нанесення покриттів із розчинів, що містять кобальт: Осадження відбувається у лужному середовищі. Розчин містить сіль кобальту та гіпофосфіт для відновлення кобальту. Додавання комплексоутворюючої речовини для запобігання випаданню гідроксиду кобальту. Використання буферної сполуки для підтримки сталого значення рН.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		59

Температурні умови: Відновлення кобальту відбувається при підвищених температурах (90–95 °С). Високі температури сприяють швидкому відновленню кобальту.

Включення фосфору в покриття кобальтом впливає на структуру і магнітні характеристики покриття. Фосфор може модифікувати властивості покриття для досягнення певних технічних характеристик. Фізико-хімічні параметри процесу, такі як значення рН, мають визначальний вплив на властивості отриманого покриття.

Отже, хімічне відновлення кобальтових покриттів з використанням лужних розчинів при підвищених температурах є важливим процесом для отримання покриттів з необхідними магнітними властивостями, що відповідають вимогам сучасної техніки.

Процес хімічного осадження Co-P-покриттів (кобальт-фосфорних покриттів) зазвичай базується на відновленні солі кобальту в присутності гіпофосфіту натрію та інших компонентів. Нижче наведено загальний опис можливого механізму цього процесу:

В розчин додається сіль кобальту та гіпофосфіт натрію. Додатково вводять суміші агенти для контролю над властивостями покриття.

У лужному середовищі, при підвищених температурах (90–95 °С), відбувається відновлення іонів кобальту (Co^{2+}) до елементарного кобальту (Co). Гіпофосфіт натрію виступає як редукуючий агент у цьому процесі, а фосфати утворюються як продукт реакції. Регулювання рН розчину може впливати на характеристики покриття. Температура також важлива, оскільки вона впливає на швидкість реакцій. Додаткові речовини можуть бути введені для контролю властивостей покриття, таких як магнітні характеристики. Речовини можуть утворювати стабільні комплекси з іонами кобальту, що допомагає утримувати їх у розчині.

Знання швидкості процесу від температури, рН та концентрації компонентів допомагає встановити оптимальні умови для отримання

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		60

покриттів з бажаними властивостями. Дослідження таких залежностей може включати серію експериментів зі змінними параметрами для визначення оптимальних умов процесу. (рис. 2.8).

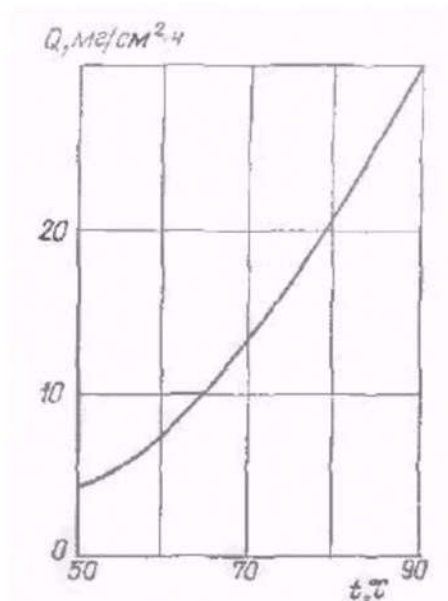


Рис. 2.8. Залежність швидкості осадження Со-Р-покриттів від температури розчину - рН 8,02.

З даних видно, що рН розчину відіграє ключову роль у регулюванні швидкості реакції та властивостей утворених покриттів. Оптимальне значення рН, при якому досягається максимальна швидкість та формуються покриття з певними властивостями, може бути визначене експериментально.

Зрозуміло, що збільшення рН приводить до поліпшення зовнішнього вигляду покриття та збільшення швидкості відновлення кобальту. Також це може впливати на інші аспекти властивостей покриття, такі як структура, магнітні характеристики тощо.

Подальше підвищення рН і його впливу на вміст фосфору та швидкість відновлення. Важливо розуміти, що крім рН, концентрація та природа буферної сполуки також грають роль у регулюванні умов реакції.

склад розчину хімічного кобальтування. Спостереження щодо впливу концентрації гіпофосфіту на процес відновлення хімічного кобальту в лужних

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		61

кислоти, вказують на велике значення контролю реакційного середовища для досягнення оптимальних умов проведення процесу.

Зокрема, оптимальна концентрація солей амонію та їх вплив на швидкість покриття дозволяють досліджувати та оптимізувати умови реакції. Також важливо враховувати недоліки, такі як леткість аміаку та утворення стабільних комплексів, для подальшої оптимізації процесу та уникнення негативних впливів.

Процес хімічного кобальтування чутливіший до домішок порівняно з процесом хімічного нікелювання, також є важливим аспектом для виробництва та якості отриманих покриттів. Це може вимагати додаткового контролю якості вихідних матеріалів і розчинів, щоб забезпечити стабільність процесу та отримати високоякісні покриття.

Структура Co-P-покриттів. Щодо фазової будови Co-P-покриттів, отриманих за допомогою хімічного кобальтування з використанням відновлення гіпофосфітом, і порівняння їх із Co-P-сплавами, отриманими термічним способом, надають цінний інсайт в мікроструктуру отриманих матеріалів.

Co-P-покриття з фосфором менше 6% мають кристалічну будову і представляють твердий розчин із заміщенням фосфору в гексагональному α -кобальті, є важливим визначенням їхньої структури. Це може впливати на їхні властивості, такі як магнітні характеристики та механічна стійкість.

Стовпчаста структура та шаруватість, яку ви спостерігаєте на поперечних зрізах, є важливою інформацією про мікроструктуру покриттів і може вказувати на специфічні умови їхнього формування. Ці властивості можуть мати ключове значення для розуміння їхнього застосування та функціональних характеристик.

Властивостей та структурних перетворень в Co-P покриттях, отриманих за допомогою хімічного кобальтування з використанням відновлення гіпофосфіту, вельми цінні для розуміння їхнього потенційного застосування у

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		63

сучасних технологіях, зокрема у сфері мікроелектроніки та обчислювальної техніки.

Концентрація гіпофосфіту та швидкість осадження впливають на шаруватість Со-Р покриттів. Ваша здатність визначати оптимальні умови для отримання бажаних властивостей покриттів є значущою для подальших досліджень.

Результати термічної обробки також важливі, особливо в контексті отримання тонких феромагнітних плівок із заданими магнітними характеристиками. Ваші висновки щодо переходу між фазами, розпаду твердого розчину та утворення трифазної системи структури покриттів вказують на можливість контролю за їхнім формуванням та властивостями.

Умови утворення, структура та властивості Со-В-покриттів

Умови утворення Со-В-покриттів аналогічні утворення Ні-В-покриттів.

Розчини, що містять борозотні сполуки. Використання борозанів (H_3NBH_3) та аміноборану (HN_3H_2) як відновників у розчинах для отримання металевих покриттів свідчать про важливість контролю параметрів середовища для ефективного проведення процесу. Зокрема, забезпечення оптимального рН розчину є ключовим, а підтримання його на рівні 6.5-7.0 сприяє стабільності ванни та утворенню бажаних властивостей покриттів.

Важливо враховувати, що зниження рН до 2-3 може призвести до розкладання відновника, що може вплинути на якість та стабільність процесу. У таких випадках, підкислення розчину некіслотою кислотою, наприклад, соляною чи оцтовою, може допомогти уникнути цього проблеми.

Введення буферів, таких як гліколева кислота або сіль натрію або амонію цієї кислоти, може сприяти утворенню комплексів із іонами кобальту, забезпечуючи бажане середовище для процесу в лужному середовищі.

Рекомендації стосовно температури розчину та використання сірчаної кислоти або хлористої солі кобальту як джерела іону кобальту

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		64

виявляються важливими аспектами для отримання високоякісних Со-В-покриттів на сталі.

Також, важливо відзначити, що склад розчину, (сірчаноокислий кобальт, диметилборазан, оцтова кислота), є важливим для досягнення стабільності та властивостей покриття. Контроль рН розчину (в даному випадку до рН 6.0-7.0) важливий для забезпечення оптимальних умов для процесу.

Коригування розчину при безперервному веденні процесу нанесення Со-В покриття та аналогія з коригуванням розчину для Ni-В покриття свідчать про системний підхід та використання досвіду в інших подібних процесах.

Структура і властивості Со-В шарів В результаті досліджень виявлено, що Со-В покриття складається з комбінації кристалічних і аморфних фаз. Кристалічна структура представлена твердим розчином бору і водню в гексагональному α -кобальті. Під час нагріву відбуваються необоротні структурно-фазові перетворення з утворенням бориду С3В при температурі 215 °С та фази С3В при температурі 425-460 °С. Характеристики хімічно відновлених Со-В сплавів істотно відрізняються від гальванічного кобальту та сплавів Со-Р, зокрема щодо твердості, зносостійкості та магнітних властивостей.

Твердість Со-В-покриттів в діапазоні температур від 300 до 500 °С становить 4000-7400 МПа, а після термообробки вона зростає до 13 000 МПа. Хімічно відновлені Со-В сплави після термообробки рекомендується для використання як зносостійкі покриття.

Введення бору у грат кобальту викликає раптове зменшення магнітної індукції кобальту, а магнітні властивості Со-В-покриття змінюються внаслідок нагрівання. Фази С3В і С2В характеризуються низькими значеннями феромагнітних характеристик, і після термообробки спостерігається значне зростання коерцитивної сили Со-В-покриттів від 640 до 1280 А/м.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		65

2.4. Осадження нікель-фосфорних та кобальт-фосфорних покриттів, легованих іншими металами

Для вирішення ряду технологічних завдань необхідно розширити діапазон експлуатаційних властивостей покриттів Ni-P і Co-P, вводячи легуючі метали.

Особливий інтерес представляє система Ni - Co - P, яка знайшла широке застосування в електронній та радіотехнічній промисловості [43]. Отримання покриттів, що включають нікель і кобальт одночасно, можливе в лужних аміачних розчинах з розчинними солями обох металів.

Нижче наведено склад одного з розчинів, придатних для осадження покриттів Ni-Co-P (г/л):

- Хлористий нікель (кристалогідрат) – 26
- Хлористий кобальт (кристалогідрат) – 22
- Гіпофосфіт натрію – 24
- Хлористий амоній – 30
- Лимоннокислий натрій – 47
- Аміак (25%-ний), мл/л – 50-65
- рН – 8,3-8,5

Осадження проводиться при нормальній температурі 90–92 °С. Швидкість осадження Ni-Co-P-покриттів порівнянна зі швидкістю осадження Ni-P-покриттів. Швидкість утворення металу зростає експоненційно зі збільшенням температури, і вміст кобальту у сплаві збільшується. Зміна концентрації аміаку в розчині помітно впливає на склад Ni-Co-P-покриття: зі збільшенням концентрації аміаку відбувається збагачення сплаву кобальтом.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		66

В літературі [16] вказується, що використання сульфатів нікелю і кобальту виявляється більш вдалим в порівнянні з хлоридами, оскільки у першому випадку швидкість утворення покриття вища, а самі шари мають більш блискучий вигляд. На рисунку 10 представлена залежність швидкості осадження та складу сплаву від вмісту гіпофосфіту.

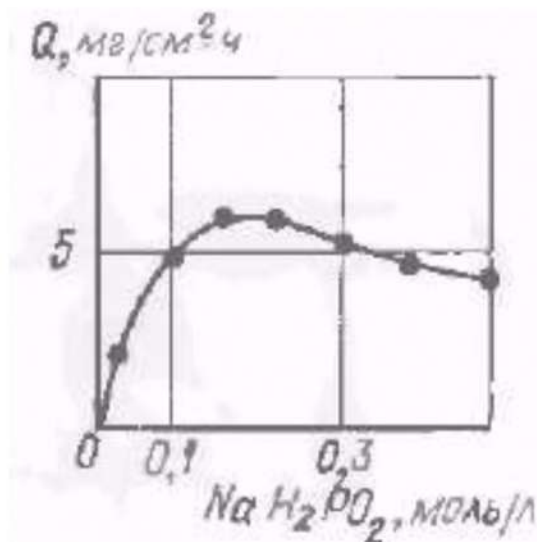


Рис. 10. Залежність швидкості Ni-Co-P-покриття від вмісту гіпофосфіту натрію в розч.

Використання борної кислоти, на відміну від хлористого амонію, дозволяє отримувати Ni-Co-P-покриття з високою швидкістю (10-15 мкм/год) і високим вмістом кобальту (60-80% масової частки). Швидкість утворення Ni-Co-P-покриття лінійно зростає при збільшенні концентрації сірчанокислового амонію (до 40 г/л). Склади розчинів, які використовувалися для цієї мети, наведено в таблиці 2.1.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		67

Таблиця 2.1. Склади сумішей для отримання Ni-Co-P-покриттів

Номер розчину	Температура, °С								
	Сульфат кобальту (кристалогідрат)	сульфат нікелю (кристалогідрат)	Хлоридкобальту (кристалогідрат)	Хлорид нікелю (кристалогідрат)	Гіпофосфіт натрію	Димонноокислий натрій	Хлорид амонію		Аміак
1	0,05	0,05			0,2	0,2		0,5	
2			0,004	0,004	0,1-0,2		0,2		0,2

Швидкість утворення покриттів істотно зростає зі збільшенням концентрацій гіпофосфіту; проте за таких умов може відбуватися відновлення сплаву в об'ємі розчину. Автозгасання розчину можна уникнути, насичуючи його киснем або вводячи тіомочевину.

Ni-Co-P-покриття, одержані безпосередньо після осадження, мають низьку твердість і слабке зчеплення з основним металом. Проте їх твердість та адгезія підвищуються після одногодинного термічного оброблення. У вихідному стані твердість покриттів не залежить від хімічного складу і становить 5000-5500 МПа. Зі збільшенням температури відпалу твердість цих сплавів зростає, досягаючи максимального значення 5500 МПа після відпалу при 300-350 °С. Проте при подальшому відпалі твердість покриттів зменшується.

Розчин коригується за допомогою тих самих методів, що і Ni-P-покриттів. Ni-Co-P-покриття можна наносити на деталі зі залізних, мідних та алюмінієвих сплавів, а також на поверхні неметалів. Покриття мають блискучий, світлий відтінок і сріблястий колір, що є характерним для нікелевих сплавів.

Покриття Ni-Cu-P, Ni-Fe-P, Ni-Re-P, Ni-Co-Re-P, Ni-W-P, Co-W-P і Ni-Co-W-P

Покриття Ni-Cu-P можна виготовити з розчину, який містить (г/л): нікель хлористий 20, гіпофосфіт натрію 20, лимоннокислий натрій 50, хлористий амоній 40, сірчанокіслова мідь 1,6; при рН 8,8-9,0 та $t=80^{\circ}\text{C}$. Додавання сірчанокіислої міді до розчину збільшує струмову щільність до 960 А/м (порівняно з 560 А/м без сірчанокіислої міді) і знижує магнітну індукцію. При збільшенні концентрації міді вміст фосфору у покриттях перевищував 12%, зробивши їх немагнітними [43].

Ni-Fe-P-покриття це магнітом'яке покриття, яке використовується як двошарова плівка. Перший шар містить до 70% нікелю та 30% заліза, виходячи з розчину, що містить (г/л): хлористий нікель 30, хлористе залізо 20, сегнетова сіль 50, гіпофосфіт натрію 25, з товщиною до 0,1 мкм.

Ni-Re-P-і Ni-Co-Re-P-покриття можна отримати з кислих розчинів (рН=5) при температурі 90-92 °С. Один з рекомендованих розчинів містить (г/л): нікель хлористий 21, перренат калію 3,0, оцтовокіслий натрій 10, гіпофосфіт натрію 24. При осадженні покриття товщиною 10 мкм за 30 хв, вони виходять блискучі, гладкі, рівномірні, із сріблястим відливом. Міцність зчеплення може бути підвищена термообробкою при 350 °С, що також збільшує мікротвердість до 6440 МПа. Додавання ренію підвищує корозійну стійкість, а перренату калію дозволяє отримувати Ni-Co-Re-P-покриття з кращою корозійною стійкістю порівняно з Ni-Co-P-покриттями.

Великий інтерес викликає покриття Co-W-P. Зі зростанням концентрації вольфрамвокіслого натрію спостерігається невелике зниження швидкості утворення покриття. При цьому вміст вольфраму в сплаві збільшується від 6,4% до 83%, тоді як вміст фосфору зменшується з 2,6% до 1,6% (при концентрації хлористого кобальту 36 г/л). У таких умовах покриття виходять блискучими.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		69

Дослідження показують, що отримання Co-W-P-сплавів можна проводити протягом 5-6 годин з відносно сталим темпом.

Покриття Ni-W-P, Co-W-P і Ni-Co-W-P: структура та властивості. Рентгеноструктурні дослідження підтверджують, що покриття Co-W-P в початковому стані представляють собою твердий розчин заміщення W і P в ґратах гексагонального α -Co. При нагріванні до 100 °C жодних змін у структурі та властивостях покриттів не спостерігається. У діапазоні температур 250-450 °C відбувається процес розпаду α -твердого розчину з одночасним утворенням фази Co₂P. У діапазоні температур 450-600 °C відбувається перехід гексагонального α -Co в кубічний ґранецентрований β -Co і розпад α -твердого розчину з виділенням фази Co₃W. При нагріванні покриттів вище 600 °C відбуваються процеси коагуляції та рекристалізації частинок фаз, що утворилися.

Мікрофотографії поперечного зрізу покриттів демонструють чітку стовпчасту структуру з характерною шаруватістю. Зміни властивостей покриттів відбуваються відповідно до структурно-фазових перетворень, які виражаються на кривих залежності твердості від температури відпалу. Підвищення твердості покриттів після відпалу в діапазонах температур 200-400 °C та 500-600 °C пов'язане із виділенням фази Co₂P і Co₃W відповідно.

Покриття Co -Zn-P, Co -Re-P, Co -Fe-P, Co -Mo-P, Co -Cu-P, Co -Mn-P

Покриття Co-Zn-P викликає значний інтерес з точки зору магнітних властивостей. Ці плівки були нанесені як на лавсанову основу, так і на зразки з латуні. Поверхню лавсанової плівки активували послідовно обробивши її у розчинах хлористого олова та хлористого паладію. Латунь обробляли лише у розчині хлористого паладію. Нанесення покриття проводилося в розчині з таким складом (г/л): хлористий кобальт 7,5, гіпофосфіт натрію 35, лимонна кислота 20, хлористий амоній 12,5, цинк хлористий 0,1, при рН 8,2 і температурі 80 °C.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		70

Вміст цинку у покриттях зростає лінійно із збільшенням концентрації хлористого цинку в розчині, залишаючись в межах 0-4% мас. часток, при цьому вміст фосфору залишається сталим (4% мас. часток). Отримані покриття мають блискучу поверхню і виявляють відмінну адгезію до металевої основи. Мікроструктура поперечного зрізу покриття Co-Zn-P виявляє шарувату структуру. Твердість покриттів становить від 3500 до 4000 МПа.

Найбільше уваги приділялося вивченню магнітних властивостей плівок Co-Zn-P.

Коерцитивна сила хімічно відновлених плівок Co-Zn-P, нанесених на лавсан, залежить від їх товщини, зростаючи до максимального значення від 77-103 до 88-103 А/м. При товщині 0,02 мкм і далі, зі збільшенням товщини плівки, ця сила зменшується. Вона слабо змінюється зі збільшенням концентрації цинку у плівці. Прямокутність петлі гістерези зменшується від 0,7 до 0,5 при зниженні товщини плівки від 0,05 до 0,0150 мкм. При товщині плівки більше 0,06 мкм прямокутність петлі гістерези залишається приблизно постійною. При низьких вмістах цинку, плівки Co-Zn-P мають меншу коерцитивну силу, коли наносяться на латунь, ніж на лавсан. Плівки, отримані при концентрації хлористого цинку 1 г/л, характеризуються однаковою величиною коерцитивної сили, незалежно від основи.

Щодо покриття Co-Fe-P, для його осадження можна використовувати розчин з таким складом (г/л): сірчаноокисле залізо (закисне) 30, сірчаноокислий кобальт 10, гіпофосфіт натрію 10, сегнетова сіль 50, рН-10, температура 90 °С. Рентгенограми плівок Co-Fe-P, отриманих з розчину з 25% вмістом заліза, показують наявність двох фаз - Co і Fe. Коерцитивна сила плівок Co-Fe-P, незалежно від вмісту в них заліза та кобальту, монотонно зменшується з товщиною покриття.

Покриття Co-Re-P. Для отримання цих покриттів використовувався розчин із таким складом (г/л): хлористий кобальт 30, гіпофосфіт натрію 20,

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		71

лимоннокислий натрій 80, хлористий амоній 50, аміак (25%-ний) 60 мл/л. У цей розчин додавався перренат калію у кількості 0-0.8 г/л, рН підтримувався на рівні 8-9, температура - 95 °С. Мідні пластини використовувалися як основа.

Покриття Co-Cu-P. Сплав Co-Cu-P отримували шляхом введення в цитратний аміачний розчин для хімічного кобальтування солі двовалентної міді. Максимальний вміст міді досягав 23% (масові частки). Швидкість осадження становила 5 мкм/год. Легування міддю металу Co-P зменшувало величину коерцитивної сили, при цьому інші магнітні властивості змінювалися незначно.

Покриття Co-Mo-P. Для осадження плівок Co-Mo-P використовувався розчин із таким складом (г/л): хлористий кобальт 25-30, молібденовокислий амоній 0.005-0.01, лимоннокислий натрій 80-100, гіпофосфіт натрію 15-20, хлористий аміак (25%-ний) до досягнення рН 9-9.5, температура 90 °С. Цей метал рекомендується використовувати як феромагнітний матеріал.

Покриття Co-Mn-P. Сплав Co-Mn-P можна отримати з розчину наступного складу (моль/л): хлористий кобальт 0,2, хлористий марганець 0,1; гіпофосфіт натрію 0,5, малеїновокислий амоній 0,3, глікол 0,3; аміак 0,3; рН 10,5; температура 80 °С.

Отримані покриття Co-Mn-P були блискучими, проте магнітні властивості значно змінювалися за наявності марганцю в осаді. Твердість становила 1550 МПа.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		72

3 Хімічне міднення

Властивості покриття та умови утворення

Хімічне міднення стало важливим процесом у виробництві друкованих плат, зокрема для металізації наскрізних отворів в простих та багат шарових двосторонніх друкованих схемах. У порівнянні з сріблом, яке не лише дороге, але й схильне до міграції на поверхні пластмас, особливо фенолових, при високій вологості повітря, що викликає небажаний електронний ефект [45], хімічне міднення широко використовується у виробництві всієї друкованої схеми. В сучасній практиці деякі металеві деталі та вироби успішно замінюються пластмасовими, на які наносять мідь хімічним методом, як струмопровідний підшар, щоб потім електрохімічно осадити декоративне і корозійно-стійке нікелеве, хромове або інше покриття. Це покращує зовнішній вигляд виробу та захищає пластмасу від старіння [39].

У сфері радіоелектроніки такий метод металізації забезпечує електростатичне та електромагнітне екранування приладів, відповідаючи основним вимогам до них. Заміна металевих деталей металізованими деталями призводить до зменшення маси і собівартості пристроїв і виробів, тому металізація пластмас широко використовується в радіоелектроніці, автомобілебудуванні, виробництві телефонних апаратів, деталей велосипедів тощо. У деяких випадках мідь хімічним методом наносять на багат шарову поверхню, що складається з шарів металу і діелектрика, що чергуються. Також іноді застосовують міднення на складних поверхнях метал-напівпровідник-діелектрик. Запит на мідні дзеркала приводить до пошуку оптимальних методів міднення гладкої поверхні скла.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		73

У зв'язку із зростанням потреби в профільованих металевих виробах, які вимагають покриття, акція приділяється хімічному мідненню заліза, сталі, алюмінію та інших металів. Крім того, мідь виявляється більш еластичною, ніж нікель, отриманий шляхом хімічного процесу, і хімічне міднення може відбуватися при низьких температурах. Процес хімічного міднення застосовується в гальванопластиці, а також для захисту конкретних ділянок сталевих деталей під час цементації [46].

В наш час існує кілька теорій, які пояснюють механізм цього процесу. Процес хімічного міднення ґрунтується на відновленні міді з її комплексної солі формальдегідом в лужному середовищі.

Склади розчинів хімічного міднення

Розчини хімічного міднення поділяються на концентровані (швидкої дії) та неконцентровані (повільної дії). Концентрація солей двовалентної міді у складі розчину визначає необхідну швидкість міднення.

В якості основного відновника використовується формальдегід, який активно відновлює мідь при низьких температурах. Згідно з проведеними дослідженнями, швидкість відновлення міді зростає разом із збільшенням концентрації формальдегіду, особливо ефективно при невеликих концентраціях CH_3O . Більше того, вища концентрація іонів міді в розчині підсилює вплив концентрації формальдегіду на швидкість міднення. У якості альтернативних відновників можна використовувати гіпофосфіт і гідразин, але їхнє використання менш зручне через їхні відновлювальні властивості, які проявляються лише при підвищеній температурі.

Розчини, у яких Cu(II) відновлюється гіпофосфітом або гідросульфідом, зазвичай мають кислотну реакцію. Гідразин та формальдегід відновлюють мідь в лужному середовищі. Відновна здатність формальдегіду зростає з підвищенням лужності середовища. Відновлення Cu(II) формальдегідом починається лише при $\text{pH} > 11$, і швидкість відновлення збільшується з ростом pH (рис. 3.1). Рівень pH у неконцентрованих розчинах міднення

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		74

зазвичай не опускається нижче 12.0, в той час як у концентрованих може досягати 11.5.

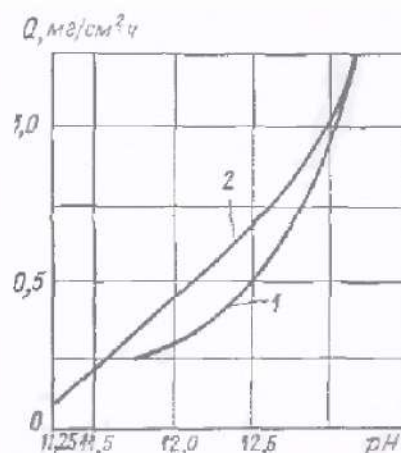


Рис.3.1. Швидкість формування мідного покриття залежить від pH розчину: 1 – у присутності нікелевої солі; 2 – без наявності солі.

Для розчинення мідних солей у лужному середовищі необхідно використовувати ліганди, які утворюють комплекси з іонами міді. Зазначені ліганди включають іони гідроксилу, тартрату, оксалату, карбонату, аміаку, гліцерину, трилону Б та інших. Речовини, що утворюють міцні комплекси з іонами міді, підвищують стійкість розчинів для хімічного міднення. Суміші впливають на швидкість каталітичного відновлення міді та на фізичні властивості отриманого покриття, такі як щільність, блиск, колір і інші. До речовин, що покращують блиск, можна віднести амінооцтові кислоти і етиленамінооцтові кислоти. Найчастіше використовуються тартрати (сегнетова сіль) та гліцерин.

Для полегшення утворення покриття та покращення зчеплення рекомендується додавати різні поверхнево-активні речовини, такі як препарат "Прогрес". Ці речовини зменшують поверхневий натяг та полегшують виділення водню у вигляді малих бульбашок.

Основою є на промисловому досвіді в застосуванні розчинів для хімічного міднення при металізації діелектриків та виробництві друкованих

плат, рекомендовано використовувати розчини зі складами, які рекомендує виробник обладнання.

Хімічне міднення металів на сьогоднішній момент не отримало широкого поширення через те, що механічні властивості хімічно отриманої міді є менш якісними, ніж у випадку електрохімічного методу. Це обмежує застосування хімічного міднення металів і вимагає спеціальних умов.

Практичне використання розчинів хімічного міднення ускладнюється тим, що вони мають невисоку стабільність, і тривалість їх застосування іноді не перевищує 1-2 години або об'єм розчину. Оскільки реакція відновлення іонів міді формальдегідом протікає автокаталітично, солі міді та формальдегід витрачаються швидко та неефективно, що може призводити до непрацездатності розчину.

У розчинах хімічного міднення відбувається розкладання формальдегіду за реакцією Канніццаро після тривалого зберігання. Тому розчини міднення зазвичай готуються як окремі компоненти, які змішуються безпосередньо перед процесом міднення. Формальдегід та лужні речовини додають окремо, а сіль міді може бути додана з формальдегідом, оскільки без луку відновлення міді не відбувається.

Якщо у розчині міститься металічна мідь, то відновлення міді на каталітичній поверхні стає більш схильним до поширення у всьому об'ємі. Фактори, що сприяють цьому процесу, можна перерахувати наступним чином:

1) Підвищення концентрації реагентів - двовалентної міді, формальдегіду та луку, підвищення температури, а також збільшення співвідношення каталітичної поверхні та об'єму розчину, тобто ступеня завантаження ванни.

2) Недостатня кількість лігандів або ліганд, який формує слабкий комплекс з іонами міді.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		76

3) Присутність у розчині каталізатора відновлення міді - частинок металевої міді, що відділяються від покриття, або частинок активатора, наприклад, у випадку, коли активовану поверхню не промивають.

4) Наявність твердих частинок в розчині, які можуть служити центрами кристалізації та полегшувати утворення зародків металевої міді в об'ємі розчину.

Простим заходом для стабілізації розчинів є зниження їхньої концентрації. Всі відомі неконцентровані розчини міднення стабільніше за концентровані. Можливі також заходи стабілізації, що призводять до зниження швидкості міднення. До таких заходів відносять:

1) Додавання стабілізуючих речовин, які утворюють міцні комплекси з міддю (карбонат, трилон Б, триетаноламін, тіосульфат, роданін, заліzosинеродистий калій), поверхнево-активних речовин (жирні кислоти, вищі спирти, та ін.), що, адсорбуючись на поверхні твердих частинок, можуть їх блокувати та ускладнювати кристалізацію міді. Однак, важливо враховувати, що додавані речовини іноді можуть негативно впливати на якість покриття.

2) Фільтрування розчину для видалення частинок каталізатора чи інших речовин. При використанні безперервного фільтрування концентрованих розчинів можна практично використовувати їх необмежений час, додаючи реактиви по мірі їх витрачання.

3) Помірний ступінь завантаження (не перевищувати 2.5 дм²/л).

4) Перемішування розчину будь-яким способом. Перемішування, крім стабілізації, збільшує швидкість міднення і сприяє утворенню щільнішого осаду міді. Тому перемішування може бути рекомендоване як простий та ефективний спосіб покращення хімічного міднення.

Хімічне міднення можна здійснити шляхом розпилення розчину за допомогою спеціального пістолета-розпилювача [45]. Процес пульверизації дозволяє наносити шар міді на вироби, які важко занурити у ванну через їхні

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		77

великі габарити або з інших причин. При мідненні шляхом пульверизації завжди використовують два різні розчини, які, завдяки двоствольному пістолету, подаються по двох каналах до певної ділянки поверхні виробу, де вони змішуються.

Специфічністю цього методу є можливість використання розчинів, в яких відновлення міді не є автокаталітичним. Тут можна застосовувати інші відновники (наприклад, гіпофосфіт), оскільки велику швидкість, необхідну для відновлення, можна досягти в умовах, коли реакція протікає у всьому розчині. Зазвичай необхідну швидкість відновлення міді досягають підвищенням температури розчину, і тому більшість розглянутих розчинів працює при температурі 80-90 °С. Однак, оскільки високі температури можуть призводити до розм'якшення багатьох пластмас, деякі автори працювали над розробкою складу розчину міднення, який може застосовуватися при кімнатній температурі. У цьому випадку необхідну швидкість відновлення забезпечували наявністю іонів паладію, платини або золота в розчині. Ці іони, відновлюючись у лужному середовищі формальдегідом, утворюють на поверхні виробу безліч каталітично активних центрів. За допомогою зазначеного методу можна металізувати поліетилен, полівінілхлорид, полістирол, керамічні матеріали та інші. Формалін можна поміняти гідрозингідратом.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		78

4 Устаткування для процесів хімічного осадження металевих покриттів

Для проведення процесу хімічного відновлення металів дуже важливим є вибір матеріалу для ванни. Матеріал повинен відповідати наступним вимогам: бути хімічно стійким до розчинів з кислотністю в межах рН 3-11 та витримувати температуру до 100 °С без зміни фізико-хімічних та механічних властивостей. Тому найбільш прийнятними матеріалами є порцеляна, емалі, скло, та поліетилен.

Як джерело струму застосовують акумулятор або батарею акумуляторів, або використовують живлення від мережі змінного струму через випрямляч. Анодна щільність струму повинна бути 0,004 А/дм², катодна щільність струму не повинна перевищувати 25-30 А/дм².

Поверхню катода (пластини та корозійностійкої сталі) розраховують, виходячи з заданої катодної щільності струму або сили струму, що подається на ванну з корозійностійкої сталі марки 1Х18Н9Т. Застосовуючи слабкий анодний струм до металеві конструкції, можна тривалий час підтримувати метал у пасивному стані, гальмуючи вплив на нього агресивного середовища.

Установка для одноразового покриття деталей в непроточному розчині складається з звареної залізної або фарфорової ванни, поміщеної в ємність більшого розміру термостату. Простір між стінками обох ванн заповнюється водою або олією, які нагріваються електронагрівальними приладами або паром. У ванні встановлюється контактний термометр з терморегулятором для підтримки необхідної температури робочого розчину. При використанні фарфорових ванн, футерованих кобальтовою емаллю, важливо дотримуватися особливої обережності, щоб у разі зриву деталей з підвіски фарфорова ванна не пошкоджувалася.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		79

Розглянемо кілька апаратних схем для процесу хімічного нікелювання. На рисунку 3.1 представлена принципова схема установки для хімічного нікелювання деталей в коректованому непроточному лужному розчині, який підігрівається за допомогою циркулюючої води. Вода підігрівається в спеціальному баку зі змійовиком. Система складається з двох 100-літрових ванн, які є залізними баками, футерованими кобальтовою емаллю Е-1. Одна з ванн призначена для хімічного нікелювання, а інша - для фільтрації та коригування використаного розчину.

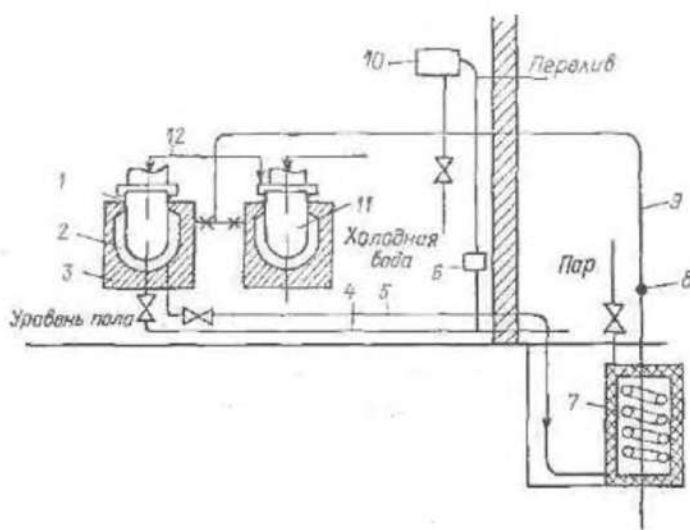


Рис. 3.1. Принципова схема установки для хімічного нікелювання в коректованому непроточному лужному розчині: 10 – розширювальний бачок, 1 – ванна для нікелювання, 5 – трубопровід для охолодження води, 2 – обігрівача сорочка, 8 – термометр, 3 – термоізоляція, 4 – лінія цехової каналізації, 9 – трубопровід із термоізоляцією для гарячої води, 6 – бачок для зливу води, 11 – ванна для коригування, 7 – бак для підігріву води, 12 – фільтр.

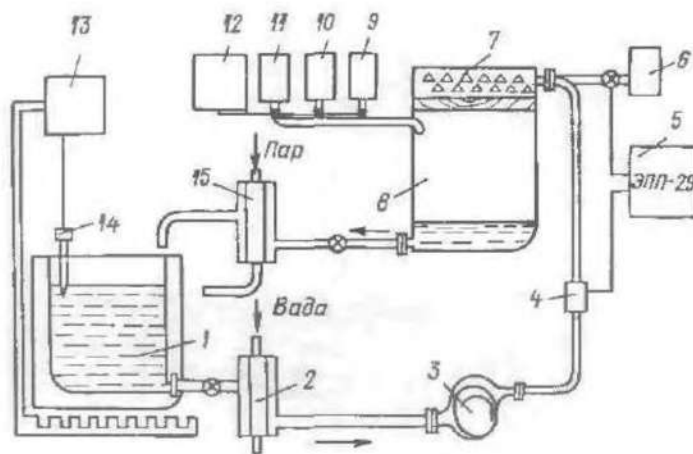
Баки обігріваються водою, що циркулює в закритому контурі, нагрітою паровим змійовиком до 98 °С. Підігрівач 7 розташований нижче рівня підлоги для забезпечення безперервності циркуляції за рахунок різниці щільностей гарячої та охолодженої води, уникаючи використання насосу. Трубопровід гарячої води 9 та підігрівач мають теплоізоляцію. Фільтрацію та

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		80

ванну по трубопроводу 8. Розчини нікелю з коригувальних баків 9 і 10 автоматично поступають у ванну, забезпечуючи необхідну концентрацію. Змішувальний бак 11 служить для об'єднання цих розчинів перед їх поступанням у ванну для нікелювання. Трубопровід 8 пов'язаний з ємністю, яка містить розчин для нікелювання. Якщо відпрацьований розчин, який пройшов фільтрування, змінює своє забарвлення (наприклад, стає зеленим, що не відповідає потрібній кислотності), у ванну додається розчин аміаку.

Принципову схему автоматизованої установки для хімічного нікелювання деталей у проточному кислому розчині, який регенерується, можна описати так: Рис. 3.3. відображає установку, де розчин, нагрітий до 88 °С, поступає з ванни 1 до теплообмінника 2, де відбувається охолодження водою до 55 °С і потім насосом 3 перекачується в змішувальний бак 8 через фільтр 7. Автоматичний електронний рН-метр 5 та виконавчий механізм забезпечують відкриття крана коригувального бака 6 з розчином гідроксиду натрію для досягнення необхідного значення рН розчину. З бачків 9, 10 і 11 у бак 8 через програмний коригувальний автомат 12 надходять визначені порції концентрованих розчинів солей нікелю, гіпофосфіту та буферної добавки. Автоматичний терморегулятор 13 із електронагрівачами підтримує температуру розчину, підігріваючи олійну сорочку реактора. Контактний термометр 14 використовується як датчик температури. Електронагрівачі увімкнені за допомогою магнітного пускача через проміжне реле. Відфільтрований та скоригований розчин проходить теплообмінник 15, де його температура піднімається до 88-90 °С, після чого він подається в порцеляновий котел з тубусами - ванну. Теплообмінник 2 складається з двох концентрично розташованих посудин, зовнішня з яких пов'язана з ванною та насосом, а внутрішня пропускає водопровідну воду.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		82



Мал. 3.3. Принципова схема автоматизованої установки для хімічного нікелювання деталей. 1 - ванна нікелювання; 3-насос. 2 - теплообмінник для охолодження відпрацьованого розчину; 4 - датчик ДКІ-1, 6 - коригувальний бачок з розчином гідроксиду натрію. 5 - електронний рН-метр. 7 - фільтр 8 - змішувальний бак. 12 - автомат програмного коригування. 9, 10, 11 - бачки з розчинами концентрованими 13 - автоматичний терморегулятор 15 - теплообмінник для нагрівання регенерованого розчину. 14 - контактний термометр.

Коловратний насос потужн 2-6 літрів на хвилину виготовлений з корозійностійкої сталі або пластмаси. Фільтруючий елемент тут є виготовленим з бязу, а коригувальні бачки представлені фарфоровими котлами з тубусами. Трубопроводи виготовлені з фторопласту або кислотостійкої гуми. Для вимірювання рН від 1 до 8 використовується автоматичний електронний рН-метр. Автоматичний програмний коригувальний механізм базується на застосуванні електронного універсального реле часу. Дозування компонентів здійснюється шляхом зміни відповідних опорів, що підключаються в ланцюг при спрацьовуванні реле. Кроковий шукач включає виконавче реле через задані проміжки часу, а його контакти (магніти виконавчих механізмів) управляють кранами коригувальних бачків.

Технічні характеристики установки включають:

- Ємність реактора: 35 літрів;
- Загальний об'єм розчину у встановці: 55 літрів;
- Ємність змішувального бака: 35 літрів;

						MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата			83

- Ємність бачків з розчинами компонентів: 5-7 літрів;
- Швидкість прокачування розчинів: 2-6 літрів на хвилину;
- Габаритні розміри установки: 180 x 700 x 1250 мм;
- Площа виробів, які можуть бути одночасно покриті: 50 дм².

Для процесу хімічного нікелювання різних виробів розроблено установку, зображену на рисунку 3.4. Ця установка включає бак для приготування та коригування розчину для хімічного коригування. Додатковими компонентами установки є пароводопідігрівач 8 та ємність для конденсату 9.

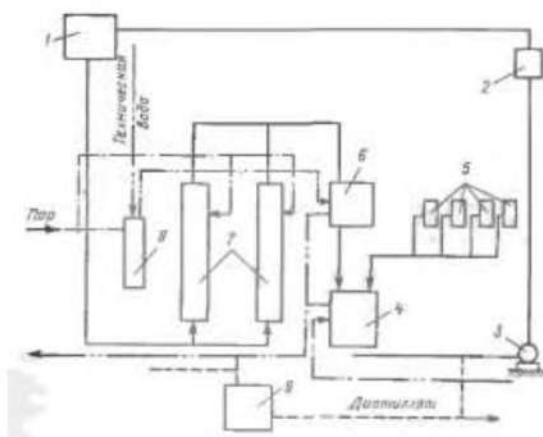


Рис. 3.4. Схема автоматизованої хімічного нікелювання установки деталей 1 – напірний бак, 3 – насос, 2 – фільтр, 4 – бак, 6 – ванна-реактор, 5 – коригувальні баки, 7 – нагрівач, 9 – ємність для конденсату, 8 – пароводопідігрівач.

Установка працює в автоматичному режимі та обладнана пультом керування. Щодо матеріалів, використаних у конструкції окремих компонентів, нагрівач 7 складається з трубчастої камери для нагріву та емальованих вийнятих гріючих труб. Частини нагрівача, які знаходяться в контакті з розчином, мають лакофарбове покриття, складене з двох шарів клею БФ-2, пігментованого оксидом хрому, і двох шарів епоксидно-фенольного лаку. Насос, прилади КВП та інші частини також захищені подібним покриттям. Компоненти, які знаходяться в контакті з ненагрітим розчином, виготовлені з вініпласту, сталі, футерованої поліетиленом, або

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		84

корозійностійкої сталі без покриття. Трубопроводи для гарячого розчину виконані з поліетилену, а вентиля обладнані футеровкою з поліетилену. Вода для обігріву труб нагрівача може бути додатково підігріта паром, яка постачається в міжтрубний простір камери нагріву.

Технічні характеристики установки включають:

- Загальний об'єм розчину: 600 л;
- Швидкість циркуляції розчину: 400 г/л;
- Температура розчину: 90—92 °С;
- Ємність ванни: 100 л;
- Поверхня виробів для нікелювання: 200 дм²;
- Швидкість нікелювання: 15-20 мкм/год;
- Маса осажденного покриття: 0.4 кг/год;
- Габаритні розміри: 4.5 x 15 x 5.5 м.

Промислова установка, призначена для отримання покриття Ni-B у стандартних розчинах, показана на рисунку 3.5. Ванна об'ємом 700 л виготовлена з корозійностійкої сталі та включена в ланцюг постійного струму як анод, щоб запобігти відновленню іонів металу на її стінках. Пластини, які виступають у ролі катодів, розташовані біля торцевих стін ванни.

Спеціальна схема включає електроди порівняння 3 у формі тонких нікелевих стрижнів і регулюючий пристрій 4, який підтримує на ванні сталі значення ($\sim 0,6$) захисного потенціалу. Катоди та електроди повинні мати як найменшу поверхню, щоб уникнути випадіння осаду. Система циркуляції та регенерації розчину включає відцентровий насос 5, теплообмінник 6 для підтримання необхідної температури, бачки 7 для додавання реагентів до розчину і фільтри 8, через які відкоригований розчин повертається до ванни. Установки барабанного типу працюють за аналогічною схемою.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		85

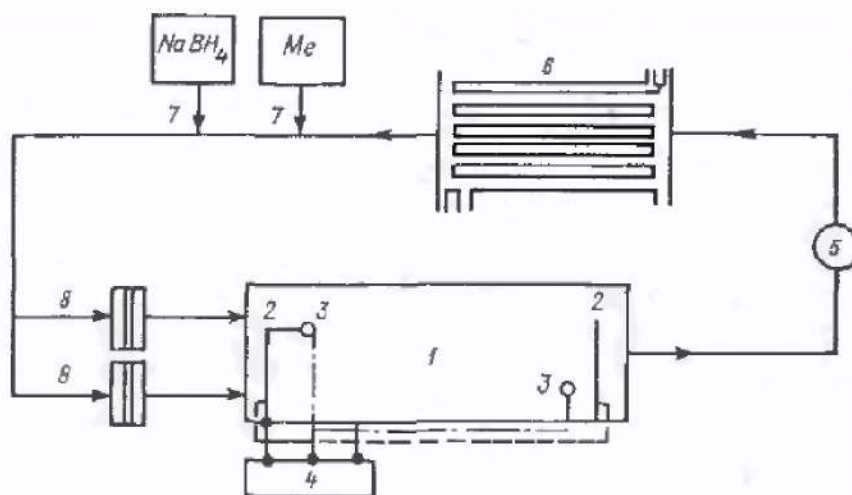


Рис. 3.5. Схема для отримання Ni-B – покриттів у стандартних розчинах: 1 – ванна нікелювання, 3 – електроди порівняння, 2 – катоди, 5 – насос, 4 – регулюючий пристрій, 7 – реагентні бачки, 6 – теплообмінник, 8 – фільтри.

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

MP TAM 23.22367. 000 ПЗ

Арк.

86

ВИСНОВКИ

Розглянуті основні методи застосування металевих покриттів за допомогою хімічних та електрохімічних процесів, а також розглянуті механізми цих процесів. Пропоновані різні методи підготовки металевих та неметалевих поверхонь перед нанесенням металевих покриттів. Проведений аналіз та перераховані галузі використання різних типів металевих покриттів.

Детально досліджено області застосування найбільш поширених у промисловості процесів хімічного нікелювання та кобальтування. Розглянуті структура та механічні властивості отриманих покриттів, а також важливі технологічні аспекти. Запропоновані формули для кислих і лужних розчинів нікелювання, а також перераховані склади розчинів для нанесення покриттів на різні металеві поверхні, такі як мідь, алюміній, магній і цинк. Визначені основні недоліки процесів нікелювання та висвітлені способи їх усунення.

Також розглянуті деякі комбіновані металеві покриття, визначено їх головні характеристики та надано рекомендації з нанесення та експлуатації.

Для типового процесу нанесення Ni-B-покриттів запропоновані принципові схеми промислових установок у різних типах реакторів, визначено типи реакторів відповідно до розмірів деталей. Також розглянуто схему автоматизації промислової установки для нікелювання.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
						87
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Деркач Ф. А. Хімія. — Л. 1968.
2. В.І. Пожуєв, В.І. Івашенко, І.Ф. Червоний, В.П. Грицай. Металургія кольорових металів. Підручник. 4.1 / Під ред. докт. техн. наук, професора Червоного
І.Ф. - ЗГИА, Запоріжжя, ч.І, 2007, 351 с.
3. Зюзькевич С.А. Очищення деталей від жирових забруднень перед нанесенням гальванічних покриттів // Світ гальваніки. № 1, 2007, с. 34.
4. Мохорт А. В. Термічна обробка металів. / А. В. Мохорт, М. Г. Чумак // К. : Либідь, 2002. – 512 с.
5. Грліхес С.Я. Знежирення, травлення та полірування металів. Л.: Машинобудування. 1983, 101с.
6. Вансовская К.М. Металеві покриття, нанесені хімічним способом. Л.: Машинобудування, 1985, 103с.
7. В.В. Скорчеллетті. Теоретичні основи корозії металів. Л.:Хімія, 1973, 264 с.
8. Antony K. C. Wear resistant cobalt-base alloys // J. Metals. – 1983. – V. 35. – №2. – P. 52–60.
9. Студент М. М. Розроблення багатофункціональних електродугових покриттів із порошкових дротів на основі Fe-Cr-B-Al та Fe-Cr-S-Al – Автореферат дис. д-ра техн. Наук: 05.02.01.–Львів.–2011.– 33 с.
10. А.М. Левінзон. Електролітичне осадження металів підгрупи заліза. Л.: Машинобудування. 1983, 96 с.
11. А.А. Герасименко, В.І. Микитюк. Визначення параметрів електрохімічних процесів осадження покриттів. 1980, 111 с.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		88

13. Ю.Д. Гамбург. Гальванічні покриття. Довідник по застосуванню. М.: Техносфера. 2006, 216 с.
14. А.М. Ямпільський, В.А. Ільїн. Короткий довідник гальванотехніка. Л.: Машинобудування. 1972, 269 с.
15. Патент США N 3822146, кл. В 05 В 13/06, 1974.
16. А.М. Ямпільський, В.А. Ільїн. Короткий довідник гальванотехніка. Л.: Машинобудування. 1972, 269 с.
17. А.М. Ямпільський. Міднення та нікелювання. Л.: Машинобудування. 1971, 136с.
18. Choong-Nyeon Park, Min-Ho Chang. Діяльність нікелевих тверджень на властивості металів hydride electrodes // J. of Alloys and compounds. 1995. № 231, pp. 846-851.
19. A. Turonova, M. Galova, L. Lux, M. Gal. Електрохімічні процеси під час пофарбування статей за Ni і Ni / Cu coating в fluidized bed // J. Solid State Elektrochem. 2001 №5, pp. 502-506.
20. Розовський Г І, Вяшкаліс А. І. Хімічне міднення. Вільнюс, РІНТІП, 1966. 60 с.
21. Yu Xingwen, Cao Chunan etc. Study double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12 // Corrosion Science. 2001 №43, pp. 1283-1294.
22. Zum Gahr K.-H. Microstructure and wear of materials. – Amsterdam : Elsevier, 1987. – 560 p.
23. Wang Y.-L. An analysis of the influence of plastic indentation on three-body abrasive wear of metals / Y.-L. Wang, Z.-S. Wang // Wear, 1988. – V.122. – N2. – P.123–133.
24. Beckmann G., Gotzmann J. Analytische Betrachtung zum Strahleverschleis von Metall // Schmierungstechnik. – 1979. – V.10. – N4. – S.104–107.

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		89

25. Spurr R.T. The nature of contact during abrasion // Wear. – 1981. – V.67. – N3. – P.375–379.

26. Torrance A. A. An explanation of the hardness differential needed for abrasion // Wear. – 1981. – V.68. – N2. – P.263–266.

27. Rohrig K. Abrasionsbestandige Eisenguswerkstoffe. – VDI-Z. – 1962. – 124. – N5. – P. 11–14, 17–20, 23–24.

28. Kassim S. Al-Rubaie. Equivalent hardness concept and two-body abrasion of iron-base alloys // Wear. – 2000. – V.243. – 1-2. – P. 92–100.

					<i>MP TAM 23.22367. 000 ПЗ</i>	Арк.
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>		90

ДОДАТКИ

					MP TAM 23.22367. 000 ПЗ	Арк.
<i>Змн.</i>	<i>Арк.</i>	<i>№ докум.</i>	<i>Підпис</i>	<i>Дата</i>		91

**Хмельницький національний університет
Факультет інженерії, транспорту та архітектури
Кафедра трибології, автомобілів та матеріалознавства**

Тема:

**Дослідження особливостей нанесення металевих покриттів
хімічним способом**

Спеціальність 132 – «Матеріалознавство»

Студент групи МТВАм -22-1

Решетник Олександр Васильович

ІСНУЮЧІ МЕТОДИ НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ

Методи хімічного покриття виробів:

нікелювання	Ni
кобальтування	Co
залізнення	Fe
паладування	Pd
платинування	Pt
міднення	Cu
золочення	Au
сріблення	Ag

ПІДГОТОВКА ДЕТАЛЕЙ ДО НАНЕСЕННЯ ПОКРИТТІВ

Етапи підготовки виробу:

механічна підготовка

знежирення,

травлення,

знешкодження

активування

ОПЕРАЦІЯ ТРАВЛЕННЯ



Деталь до та після травлення

Електроліти електрохімічного травлення сталей.

Оброблювані сталі	Концентрація, г/л				
	H ₂ SO ₄	HCl	HF	FeSO ₄ ·7H ₂ O	NaCl
Вуглецеві	220-520			2-1	21-25
Леговані	85-105				
Кремністі		310-360	0,2-0,3		

Нікелювання



Розчин для нікелювання:

нікель хлористий 21 г/л,

гіпофосфіт натрію 24 г/л,

оцтовокислий натрій 10 г/л,

температура 97-98 °С,.

КОБАЛЬТУВАННЯ



Для одержання покриття застосують:
цитратний розчин з 0,5 моль/л H_3BO_3
або
тарtratний розчин із 0,5 моль/л H_3BO_3

Леговані Co та Ni покриття

Ni-B, Co-B-покриття – висока зносостійкість, корозійна стійкість

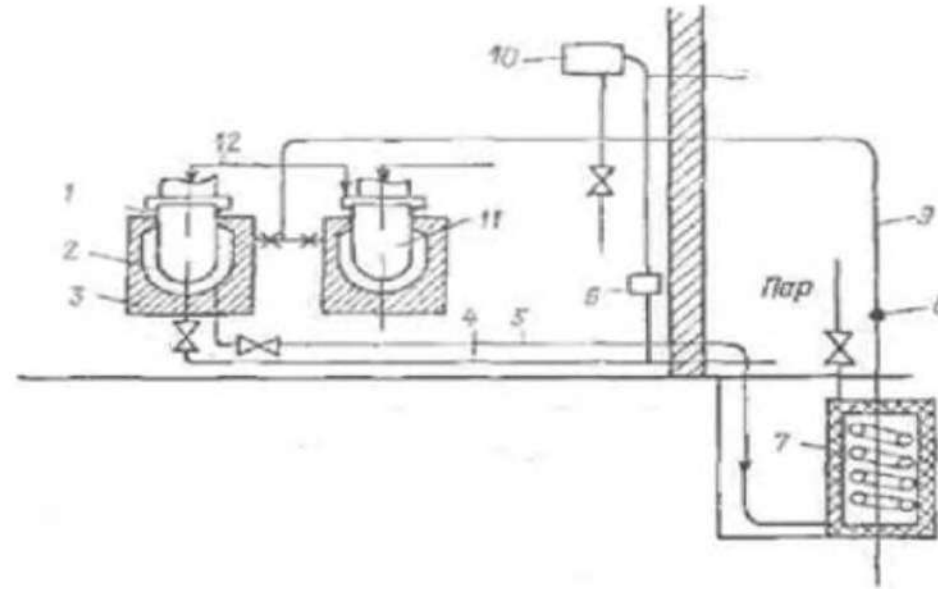
Co-P-покриття – стійкість до зносу, захист від корозії, термічна стійкість

Co -Zn-P, Co -Fe-P, Co -Re-P, Co -Mo-P, Co -Mn-P – висока зносостійкість, корозійна стійкість

Co -Cu-P, Ni-Cu-P-покриття – висока зносостійкість, корозійна стійкість, електропровідність

Ni-Re-P, Ni-Co-W-P, Ni-Co-Re-P-покриття – твердість та зносостійкість, захист від корозії, термічна стійкість

УСТАТКУВАННЯ ДЛЯ ПРОЦЕСІВ ХІМІЧНОГО НАНЕСЕННЯ МЕТАЛЕВИХ ПОКРИТТІВ



Принципова схема установки для хімічного осадження в коректованому непроточному розчині:

1 – ванна для нікелювання, 2 – обігриваюча сорочка, 3 – термоізоляція, 4 – лінія цехової каналізації, 5 – трубопровід для охолодження води, 6 – бочок для зливу води, 7 – бак для підігріву води, 8 – термометр, 9 – трубопровід із термоізоляцією для гарячої води, 10 – розширювальний бачок, 11 – ванна для коригування, 12 – фільтр.

ВИСНОВКИ

Розглянуто основні методи нанесення металевих покриттів хімічним методом, механізми процесів. Запропоновано способи підготовки металевих та неметалічних покриттів до нанесення металевих покриттів хімічним або електрохімічним способами. Проведено аналіз та перераховано галузі застосування різних типів металевих покриттів.

Для найбільш поширених у промисловості процесів хімічного нанесення металевих покриттів – нікелювання та кобальтування – докладно розглянуто сферу застосування даного типу покриттів, Рекомендовані склади розчинів для нанесення покриттів

Розглянуто деякі комбіновані металеві покриття, визначено їх основні властивості та надано рекомендації щодо їх нанесення та експлуатації.

Для типового процесу нанесення покриттів запропоновано принципову схему обладнання.

Дякую за увагу