

Ответы на вопросы

Особенности коррозионно-стойких цинковых покрытий, получаемых из слабокислых электролитов с органическими добавками разных производителей

Have zinc coatings deposited from weak-acid baths different corrosion resistance, if the baths used contain different additives? Is there any difference in mechanical characteristics?

ВОПРОС: Насколько велико различие в коррозионной стойкости цинковых покрытий, получаемых из слабокислых электролитов цинкования с органическими добавками разных производителей? Насколько велики их различия в плане влияния на механические характеристики покрываемых металлов? В каких случаях требуется проверка влияния цинковых покрытий на механические свойства покрываемых металлов и требуется ли вообще? Насколько обоснованы требования головной организации о проведении подобных работ с целью замены электролитов цинкования со столярным клеем и декстрином?

ОАО "НПО Наука"

ОТВЕТ:

1. Коррозионная стойкость.

Полагаю, что в коррозионном поведении цинковых покрытий из слабокислых электролитов с блескообразующими добавками от различных поставщиков больших различий нет. Однако покрытия, осажденные из щелочных (цинкатных) электролитов, обладают несколько более высокой коррозионной стойкостью по сравнению с покрытиями из слабокислых электролитов, что объясняется природой добавки.

Надо исходить из того, что на коррозионное поведение цинка существенное, а зачастую, решающее, влияние оказывает последующее хроматирование покрытия. Качество хроматной пленки, в свою очередь, зависит от самого цинкового покрытия – равномерности, блеска и способности к хроматированию без «сползания» пленки и других дефектов.

До недавнего времени для хроматирования широко применяли растворы на основе шестивалентного хрома – главным образом бихроматов натрия или калия. Такие растворы в процессе хроматирования взаимодействуют с цинковым покрытием и органическими включениями в нем,

обеспечивая высокую коррозионную стойкость покрытия.

В связи с запретами на применение шестивалентного хрома по экологическим соображениям, были разработаны различные растворы хромитирования на основе трехвалентных соединений хрома для пассивирования цинковых покрытий. Хромитные пленки, как правило, усиливают дополнительными средствами типа «силеры» и другими «топовыми» покрытиями, достигая более высоких показателей по коррозионной стойкости комплексного покрытия, чем с шестивалентными хроматными пленками.

Ещё один аспект следует учитывать – это коррозионная стойкость конкретной оцинкованной детали, а не покрытия как такового. Добавки к электролитам цинкования могут оказывать различное влияние на рассеивающую и кроющую способность электролитов. Соответственно, на коррозионную стойкость сложно профилированных деталей также будут влиять и эти факторы.

Таким образом, при оценке коррозионной стойкости покрытия, следует учитывать всю технологию цинкования в целом.

2. Механические свойства.

Физико-механические свойства покрываемого металла могут меняться в зависимости от наводороживания в процессе цинкования. Высокопрочные и закаленные стали чувствительны к наводороживанию в отличие от малоуглеродистых сталей. Наводороживание приводит к охрупчиванию металла и потере его прочностных свойств.

Слабокислые электролиты «работают» с выходом по току свыше 90%, поэтому наводороживаемость в них невелика, однако, следует учитывать водород, выделяющийся на поверхности металла при его травлении и катодном обезжиривании. В любом случае, для закаленных углеродистых сталей операция обезводороживания деталей после цинкования обязательна. На эту тему есть множество публикаций, некоторые из них можно найти и на нашем сайте.

3. Требование головной организации о проведении работ по замене электролитов со столярным клеем и декстрином обоснованно, даже если исходить из того, что все добавки ведут себя примерно одинаково, и Вы сами в этом убедитесь, когда проведете исследования. А мы будем ждать

результатов Ваших исследований для публикации на сайте и в журнале для пользы всех, кто заинтересован в этом.

К.т.н. В.В. Окулов

О минимальном расстоянии между электродами при хромировании. Материал и толщина анодов

What is a minimum distance between the cathodes and anodes in chromium plating tank?

ВОПРОС: Какое минимальное расстояние должно быть между анодом и катодом при хромировании? Какие аноды лучше взять (материал и толщина) для покрытия углубленных мест, и какое расстояние должно быть между анодом и покрываемой деталью?

ОТВЕТ: Расстояние между катодом и анодом является очень существенным фактором из-за плохой рассеивающей способности электролитов хромирования и определяется составом электролита формой и размером хромируемых деталей. Как правило, аноды (свинец или его сплавы с 7-8% сурьмы и (или) сурьмы и 4-5% олова) для хромирования наружных поверхностей деталей имеют форму полосы шириной 5-8см и толщиной 3-6мм. При покрытии внутренней поверхности цилиндра анодам придают форму цилиндра. Для цилиндров небольшого диаметра (50-60мм) применяют литые цилиндрические аноды из сплава свинца с сурьмой и оловом. При хромировании цилиндров большого диаметра (80-800мм и более) аноды делают пустотелыми цилиндрическими. Основа - стальная труба оцинкованная. При хромировании пресс-форм со сложной конфигурацией требуется применение фигурных анодов. Расстояние между катодом и анодом стремятся сократить до 1-1,5см. Иногда фигурные аноды делают с отверстиями для выхода газа, сопровождающего процесс. Короче говоря, в каждом конкретном случае решается своя конкретная задача для получения равномерного покрытия. Еще очень важно расположение детали в ванне. В книге "Электролитическое хромирование" Л.Н.Солодковой и В.Н.Кудрявцева дается ряд рекомендаций по расположению деталей в ванне при хромировании.

К.т.н. Солодкова Л.Н.

О различии в паяемости химического никеля, нанесенного разными производителями

What is the cause of differences in the solderability of two nickel coatings from different manufacturers?

ВОПРОС: Имеется две детали (втулки) материал деталей одинаковый Д16Т покрытие одинаковое - хим. никель 2-3 мкм, но изготовители разные. Одна деталь паяется олово-свинным припоем замечательно, несмотря на долгое хранение в обычной атмосфере, а другая деталь практически не паяется! В чем причина?

ОТВЕТ: Причин, которые приводят к низкой паяемости, несколько. Одна из вероятных причин заключается в различной концентрации фосфора в химически осажденном никеле. Дело в том, что в зависимости от содержания фосфора химический никель имеет различную структуру. Так, при содержании фосфора до 7% покрытие представляет собой пересыщенный твёрдый раствор фосфора в никеле и имеет явное кристаллическое строение. При большем содержании фосфора (от 7 до 12%) структура никелевого слоя приобретает аморфную форму. По мере дальнейшего увеличения фосфора в покрытии могут образовываться фосфиды никеля Ni_3P и Ni_2P , которые имеют плохую паяемость - припой не смачивает поверхность фосфидов и скатывается с нее.

Содержание фосфора в химическом никеле зависит состава раствора химического никелирования и режимов нанесения покрытия.

Для установления истинной причины плохой паяемости изделий одного из производителей необходимо провести соответствующие анализы и сопоставить результаты. Помимо анализа кристалло-химического строения покрытия нужно проверить толщину никелевого покрытия и его пористость.

Если при никелировании алюминиевого сплава применялась цинкатная обработка, то при наличии пористости никеля или его слишком тонком слое цинк может диффундировать в припой, что очень опасно для оловянных покрытий.

Для повышения паяемости химически осажденных никелевых покрытий в электронной промышленности (производство печатных плат) поверх химического никеля наносят тонкий слой (~ 0,1 мкм) иммерсионного золота, палладия, се-

ребра или олова. Иммерсионные покрытия имеют защитную функцию. В процессе нанесения иммерсионного покрытия в результате контактного обмена поверхность никеля растворяется и активируется. Взамен растворившегося никеля на поверхности осаждается защитный слой контактного металла. В процессе пайки тонкий, контактно осаждённый слой, растворяется в припое. В этом случае при пайке припой смачивает чистую активную (не окислённую) поверхность никеля, не имевшего контакта с атмосферой.

К.т.н. Мамаев В.И.

Рекомендации по процессу никелирования латунных деталей

Why nickel coating deposited from the bright nickel bath with naphthalene disulfonic acid on brass substrate is not lustrous and has finger prints

ВОПРОС:

1. Почему после никелирования латунных деталей покрытие обхватывается руками и не блестит даже после добавления в ванну максимального количества блескообразующей добавки нафталиндисульфокислоты - 4 г/л (добавляли постепенно по 1,3 г/л).

Состав ванны по ОСТу: никель сернокислый 200-300 г/л, борная кислота 25-30 г/л, натрий хлористый 3-15 г/л (на практике заменили на никель двуххлористый), нафталиндисульфокислота 2-4 г/л, формалин 1-1,5, t 18-25°C, плотность тока 0,8-2 А/кв.дм.

Результаты анализа ванны: никель сернокислый 226г/л, борная кислота 25,4 г/л, натрий хлористый 4 г/л. рН электролита 5,2. Режим нанесения: плотность тока 0,8 А/дм², температура электролита 20°C.

Подготовка латунных деталей: электрохимическое обезжиривание, травление в смеси концентрированных H₂SO₄ и HNO₃ и NaCl. Раньше наносили покрытие на те же детали по тем же режимам, в том же составе, кроме рН (от 5,5 до 6,0) детали не обхватывались руками и блестели.

2. Прорабатываем ванну на гофрированном катоде. Может ли присутствие примесей меди, цинка быть причиной уменьшения блеска покрытия и захватывания покрытия руками?

3. При каком рН лучше покрывать детали в электролите данного состава? По ОСТу рН 5,8-

6,2, что приводит к зашлачиванию прикатодного слоя. Какая концентрация никеля двуххлористого должна быть, если его применять взамен натрия хлористого?

Технолог, г.Киров

ОТВЕТ: В первом вопросе не понятно, что вкладывается в термин «обхватывается руками». Наверное, имеется ввиду, что на деталях остаются нестираемые отпечатки пальцев. На никелированных деталях, как правило, такого не должно быть, так как высушенное никелевое покрытие находится в глубоко пассивном состоянии и поэтому жир (жирные кислоты) в коррозионном отношении на пассивный никель не могут действовать. На практике такое возможно только в том случае, если свежепокрытые, влажные, ещё незапассивировавшиеся детали детали перебирать грязными руками.

На вашем предприятии состав никелевого электролита, как бы помягче сказать, очень древний. Блескообразующая добавка 50-х годов низкоэффективная, низкая температура и высокое значение рН, а по этой причине низкая плотность тока и, как следствие, - низкая производительность. Плотность тока 0,8 А/дм² даже для вашего электролита очень мала - это одна из причин низкого блеска. Из-за очень высокого значения рН Вы не можете работать на высоких плотностях тока, так как прикатодный слой будет зашлачиваться и в осадок будут включаться гидроксиды, которые также снижают блеск и приводят к охрупчиванию покрытия.

Присутствие примесей меди и цинка приводят к потемнению осадков, снижению блеска. Нужно внимательно следить, чтобы детали не падали на дно ванны. Латунные детали нельзя удалить со дна ванны магнитом, поэтому нужно чаще перекачивать электролит в запасную ванну с целью удаления упавших на дно деталей и чистки ванны.

Еще одной из причин снижения блеска и шероховатости покрытия является отсутствие фильтрации. Электролит никелирования в идеале должен фильтроваться непрерывно или, в крайнем случае, периодически. Электролит никелирования всегда должен быть идеально прозрачен. О необходимости фильтрации можно узнать, если перемешиваемый (взмученный) электролит зачерпнуть в стеклянный стакан и посмотреть на свет. Прозрачность должна быть идеальна. Мутность электролита, как правило, свидетельствует

о наличии в электролите гидроксидов. Прежде чем фильтровать электролит его нужно подкислить для растворения гидроксидов.

Концентрация хлоридов должна обеспечивать активное состояние анодов при плотностях тока до 5 А/дм². Замена хлорида натрия на хлорид никеля сделана правильно. Концентрация хлорида никеля должна быть в пределах 40-50 г/л. Температура электролита должна быть не менее 50°C, оптимально 60°C. При работе на повышенных плотностях тока перемешивание электролита обязательно.

В современных электролитах рН находится в диапазоне от 4 до 5. Оптимальным обычно считается 4,6, но конкретные цифры зависят от многих факторов. В вашем электролите недостаточная буферная ёмкость, так как концентрация борной кислоты мала. Оптимальной концентрацией борной кислоты считается 30-40 г/л.

Ещё одной из причин может быть низкое качество нафталиндисульфокислоты или вышедший срок годности. Она у Вас не прошлым столетии приобретена? Для гальванических целей она, наверное, сейчас уже не выпускается.

В настоящее время промышленностью выпускается большое разнообразие очень эффективных блескообразующих добавок, которые при правильной эксплуатации гарантируют высокий блеск, высокую производительность. Рекомендовать конкретные добавки через сайт я не могу, так как это будет элемент рекламы.

К.т.н. Мамаев В.И.

О невозможности нанесения никеля на покрытие никасиллом

Is it possible to repair scratched nickel seal coatings by plating on of fresh nickel layer?

ВОПРОС: Можно ли сверху поцарапанного никасила нанести слой никеля для склеивания микротрещин никасила.

ОТВЕТ: Нет нельзя. Никасил – это очень твёрдое износостойкое композиционное никелевое покрытие, которое в своём составе содержит очень мелкие частицы сверхтвёрдого карбида кремния (размер частиц составляет ≈3 мкм.). Высокая износостойкость покрытия обусловлена очень высокой твёрдостью карбида кремния. Толщина такого композиционного покрытия, наноси-

мого, как правило, на внутреннюю поверхность цилиндров внутреннего сгорания, составляет от 100 до 200 микрон.

Данное покрытие считается практически вечным и выход его из строя возможен лишь при механических повреждениях связанных, например, с поломкой поршня.

Наносить никель на это твёрдое покрытие нельзя по следующим причинам:

1) Обычное никелевое покрытие в десятки раз менее твёрдое, чем никасил, поэтому износ его будет неизбежен в течение очень короткого времени.

2) Дополнительное никелевое покрытие уменьшит диаметр цилиндра двигателя, а поршни ремонтного размера для таких двигателей не производятся.

3) Осаждённый слой никеля будет очень пористым, так как в покрытии никасил содержится большое количество неэлектропроводных частиц карбида кремния (никель не осадится на диэлектрик).

4) Будет очень трудно достичь качественного сцепления никеля со старым слоем композиционного никеля.

Существует два пути решения проблемы:

1) полное удаление старого поцарапанного покрытия методом шлифования или расточки цилиндра и осаждение нового слоя никасил;

2) замена блока цилиндров.

Реальным и целесообразным является только второй путь, так как осаждение нового качественного слоя никасил возможно только в заводских условиях того предприятия, где блоки цилиндров производятся.

К.т.н. Мамаев В.И.

Рекомендации о составе травления для подготовки поверхности деталей из электротехнической стали

What kind of pickling solution is recommended for steel?

ВОПРОС: На нашем участке металлопокрытий проектируется новая линия подготовки поверхности деталей из электротехнической стали.

Детали сначала обезжириваются в УЗВ установке с применением моющего средства «электрин-м». Затем детали подвергаются термической

обработке (вакуумному отжигу или в электропечах) при t 900-1100°C. После всех операций деталь поступает на участок металлопокрытий, где основной задачей перед покрытием служит качественная подготовка поверхности деталей, т.е. удаление окалины и оксидных пленок, образующихся после отжига. Для покрытия деталей используются сернокислый электролит никелирования и электролит цинкования с применением калий хлористого.

Планируем для подготовки поверхности использовать электрохимическое обезжиривание и травление. При старой технологии мы применяли для травления: соляную техническую кислоту; для электрохимического обезжиривания: соду - 40 г/л, тринатрийфосфат- 40 г/л, каустик - 10г/л.

При такой технологии мы столкнулись с проблемой некачественного травления деталей и как следствие некачественное травление и плохая адгезия никелевого и цинкового покрытий (несоответствия: шелушения, вздутия).

Какой состав для травления Вы могли бы порекомендовать? Согласно ГОСТу есть два варианта:

1) Серная техническая:(150-250)г/л, $t=(40-80)^\circ\text{C}$, и ингибитор.

2) Серная техническая: (15-20)г/л, соляная техническая (35-40)г/л, t 40-50°C, анодная плотность тока 7-10 А/дм². Катоды - графит.

**Технолог гальванического участка
Камышловского электротехнического
завода**

ОТВЕТ: Электротехнические стали легированы кремнием (содержание кремния от 1 до 5%). Кремний повышает электросопротивление и понижает потери на индукционные токи Фуко.

Травление кремнистых сталей сопровождается значительными трудностями, связанными с тем, что ферросилиций (основная фаза электротехнической стали) является весьма кислотостойким соединением. По этой причине травление в сернокислотных растворах нужно проводить при повышенных температурах (75-90°C). Кроме того, в травильный раствор желателно добавлять соляную кислоту или 50-60 г/л NaCl. Введение хлорида натрия предпочтительнее, так как соляная кислота летуча и при высоких температурах сильно дымит.

В процессе травления электротехнической стали сернокислотный раствор насыщается кремнием, в результате чего вблизи поверхности металла образуется нерастворимая в воде крем-

невая кислота, которая тормозит процесс травления, так как затрудняет подвод новых порций серной кислоты к поверхности металла. При последующей промывке нерастворимая кремниевая кислота плохо смывается и остаётся на поверхности металла, что является одной из причин (а зачастую и основной причиной) плохого сцепления покрытия с основой и шелушения покрытия. Желательно не допускать накопления кремниевой кислоты в травильном растворе и периодически её удалять.

С целью интенсификации процесса травления и отведения геля кремниевой кислоты при травлении электротехнических сталей на некоторых металлургических предприятиях применяют ультразвук.

При работе с горячекатанной сталью, на поверхности которой может быть достаточно толстый слой окалины, травление целесообразно совмещать с механическим воздействием с целью разрыхления окалины и её частичного удаления.

Для травления электротехнической стали разработаны растворы на основе азотной кислоты:

Кислота азотная	5-6 мас.%
Пероксид водорода (30%)	6-7 мас.%
Триэтанолламин	0,8-1 мас.%
Натрия нитрид	0,5-0,7 мас.%
Изоамиловый спирт	1,5-2,0 мас.%

Процесс травления проводится при воздействии ультразвука. Широкого распространения такие растворы не нашли, так как состав их довольно сложен.

Для отработки технологии подготовки каждой марки электротехнической стали целесообразно провести лабораторные эксперименты путём последовательного исключения всех вероятных факторов, влияющих на качество. Например, провести травление в свежем растворе серной кислоты, повысить температуру, добавить NaCl, добавить ультразвуковую вибрацию, добавить механическое воздействие, поменять состав травильного раствора и т.д.

Необходимо иметь в виду, что плохое сцепление покрытия с основой может быть не только вследствие некачественной подготовки поверхности. Например, никелевые покрытия шелушатся и становятся хрупкими вследствие загрязнения электролита значительными количествами железа.

К.т.н. Мамаев В.И.