

Теоретическое обоснование повышения производительности гальванического осаждения покрытий на восстанавливаемые поверхности деталей автомобилей

Ю.А. Захаров¹, И.А. Спицын², Г.А. Мусатов¹

¹Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

²Пензенская государственная сельскохозяйственная академия

Аннотация: Производительность гальванического осаждения зависит от величины потенциала катода и анода; от концентрации компонентов электролита около поверхности осаждения (катода); от равномерности доставки и рассредоточения ионов металла на поверхности осаждения; от количества активных участков катода; от характера пассивации катода; от температуры электролита и от скорости движения электролита в прикатодном пространстве. Пассивная пленка препятствует росту предельной плотности катодного тока, при которой возможно получение качественного гальванического покрытия. Механическое устранение пассивной пленки с поверхности катода (активация) во время осаждения покрытия облегчает процесс электрокристаллизации и формирования слоя металла, обеспечивает повышение равномерности получаемого слоя металла и его микротвердости, а также будет предотвращать активное образование локальных участков роста дендритов при высоких плотностях тока.

Ключевые слова: пассивная пленка, адсорбция, производительность осаждения, электрокристаллизация, механическая активация, кристаллическая решетка.

Повышение производительности процессов осаждения покрытий на восстанавливаемые поверхности деталей машин без снижения качества получаемого осадка является основной целью на пути совершенствования гальванических процессов. Существует несколько путей решения этой задачи. Повышение производительности гальванического осаждения покрытий возможно при повышении предельной плотности тока, применением растворов и компонентов с наибольшим выходом металла по току, применением саморегулирующихся электролитов, устранение воздействия факторов, лимитирующих производительность, обеспечение протока электролита в зоне осаждения и введение в их состав компонентов катализирующих происходящие при осаждении процессы.

В общем случае, процесс формирования гальванического (электрокристаллизация) слоя проходит следующие основные этапы [1]:

1. Движение ионов из раствора электролита к катодной поверхности;
2. Соединение ионов с электронами;
3. Диффузионное присоединение ад-атомов (ад-ионов) к зонам роста кристаллов металла на катодной поверхности с образованием кристаллической решетки (формирование двухмерных и трехмерных зародышей, проникновение атомов в кристаллическую решетку);
4. Рассредоточение присоединенных атомов в металлической решетке кристаллов.

Скорость протекания электрокристаллизации металла на поверхности катода лимитируется следующими основными факторами [1]:

1. Скоростью доставки разряжающихся ионов к катодной поверхности – концентрационное перенапряжение (происходит на 1-ом этапе).
2. Скоростью разряда ионов, зависящей от времени перехода заряда сквозь двойной электрослой – электрохимическое перенапряжение (происходит на 2-ом этапе).
3. Скоростью построения кристаллической решетки – кристаллизационное перенапряжение (происходит на 3-ом этапе).
4. Скоростью протекания химических реакций, формирующих общую электродную реакцию – химическое перенапряжение.
5. Экранированием катодной поверхности адсорбированными на ней посторонними включениями – пассивационное перенапряжение.

Очень сильно ограничивает возможный рост производительности гальванического осаждения пассивирование катодной поверхности. Пассивирование заключается в образовании на поверхности катода сплошной пассивной пленки, состоящей из водорода, продуктов реакции металла с компонентами электролита, кислородом воздуха и посторонних включений [1-3]. Пассивная пленка труднорастворима и мешает процессу электрокристаллизации, экранируя катодную поверхность. Причем скорость

покрытия катода пассивной пленкой напрямую зависит от плотности катодного тока. Можно предположить, что при достижении некоторого значения плотности катодного тока скорость формирования пассивной пленки превысит, скорость доставки ионов металла к катодной поверхности и зарождение кристаллов осаждаемого металла станет невозможным. А на оставшихся активных участках катода, где пассивная пленка отсутствует или имеет наименьшую толщину и скорость роста, будут возникать очаги роста кристаллов металла (дендриты), на которых и произойдет сосредоточение основных процессов электрокристаллизации. То есть катодная поверхность восстанавливаемой детали будет покрываться локальными очагами осаждения металла – дендритами [1, 4-6].

Производительность гальванического осаждения зависит от величины потенциала катода и анода; от концентрации компонентов электролита около поверхности осаждения (катода); от равномерности доставки и рассредоточения ионов металла на поверхности осаждения; от количества активных участков катода; от характера пассивации катода; от температуры электролита и от скорости движения электролита в прикатодном пространстве [1, 3, 7-9].

Известно, что при механическом воздействии на катодную поверхность в процессе осаждения гальванопокрытия происходит рост активных участков роста кристаллов из-за появления свободных от пассивной пленки поверхностей микрокристаллов [1, 10]. Но, со временем, активность этих участков снижается, что объясняется восстановлением пассивной пленки и для зарождения нового кристалла на участке, вновь покрытом пассивной пленкой требуется несколько большая сила тока, чем на свободной от пленки поверхности. То есть, механическое удаление пассивной пленки с катодной поверхности способствует облегчению процесса электрокристаллизации и, соответственно, росту процесса осаждения покрытия.

Механическое удаление пассивной пленки возможно обеспечить путем воздействия на обрабатываемую поверхность режущим инструментом. Наиболее подходящим для этой цели режущим инструментом является абразивный инструмент, так как именно абразив способен обеспечить максимальное «царапающее» воздействие на обрабатываемую поверхность, без абсорбирования на своей поверхности продуктов реакций при электролизе [1, 6, 11-14]. Механическое удаление пассивной пленки не только будет способствовать облегчению процесса электрокристаллизации, но предоставит возможность повышения предельной плотности катодного тока, а также предотвратит образование дендритов на обрабатываемой поверхности. Но необходимо учитывать то, что при механической активации поверхности катода вместе с пассивной пленкой будет удаляться (срезаться) часть осаждаемого металла. Очень важно обеспечить такой режим механического воздействия, при котором срез осаждаемого металла будет минимальным, а удаление пассивирующей пленки наибольшим.

Для полноценного удаления пассивирующей пленки необходимо чтобы активирующий инструмент наносил как можно больше царапин, равномерно распределенных по поверхности. При этом необходимо, чтобы активирующий инструмент не менее одного раза воздействовал на каждый зародыш металла, а глубина срезаемого слоя не превышала толщину формирующегося кристалла.

Таким образом, частота воздействия активирующего инструмента будет зависеть от количества зародышей металла формирующихся в течение одной минуты [1]

$$K_a = n_3, \quad (1)$$

где K_a – частота активации, мин⁻¹;

n_3 – количество зародышей в минуту.

Согласно закону Фарадея, количество зародышей равно

$$n_3 = V_{oc}/h_3, \quad (2)$$

где V_{oc} – скорость осаждения гальванического покрытия мм/мин;

h_3 – толщина (высота) зародыша кристалла металла, мм.

В таком случае, частота активации будет равна

$$K_a = C \times D_k \times \eta / (6 \times 10^4 \times \gamma \times h_3), \quad (3)$$

где C – электрохимический эквивалент металла, г/Ач;

η – выход металла по току в %;

D_k – плотность катодного тока, А/дм²;

γ – плотность осаждаемого металла, г/см³.

Так как при механической активации катода будет срезаться слой осаждаемого металла, то действительная скорость осаждения равна [1, 14]

$$V_\phi = V_{oc} - V_p, \quad (4)$$

где V_{oc} – скорость осаждения металла, м/мин;

V_p – скорость среза металла при активации, м/мин.

Желательно, что бы V_p была как можно ближе к нулю, в этом случае производительность осаждения гальванического покрытия будет максимальной.

Таким образом, пассивная пленка препятствует росту предельной плотности катодного тока, при которой возможно получение качественного гальванического покрытия. Механическое устранение пассивной пленки с поверхности катода (активация) во время осаждения покрытия значительно облегчает процесс электрокристаллизации и формирования слоя металла на обрабатываемой поверхности детали. Кроме того, механическое удаление пассивной пленки (активация) будет обеспечивать повышение равномерности получаемого слоя металла по толщине и однородности, повышая при этом его микротвердость за счет наклепа, а также будет предотвращать активное образование локальных участков роста одиночных кристаллов металла (дендритов) при высоких плотностях тока.

Литература

1. Захаров Ю.А. Совершенствование технологии восстановления посадочных отверстий корпусных деталей проточным электролитическим цинкованием: дис. ... канд. техн. наук: 05.20.03: защищена 20.12.01: утв. 26.04.02 / Захаров Юрий Альбертович. Пенза, 2001. 170 с.
 2. Захаров Ю.А., Ремзин Е.В., Мусатов Г.А. Основные дефекты корпусных деталей автомобилей и способы их устранения, применяемые в авторемонтном производстве // Инженерный вестник Дона, 2014, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2584.
 3. Захаров Ю.А., Спицын И.А., Ремзин Е.В., Мусатов Г.А. Устройство для гальваномеханического осаждения покрытий на внутренние цилиндрические поверхности деталей автомобилей // Инженерный вестник Дона, 2014, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2676.
 4. Schwarz Guenter, K. // Oberflaeche Surface. 1984. 25. №6. P.165.
 5. D'Angelo, M.P. // Plat and Surface Finish. 1986. 73. №9. P.20.
 6. Захаров Ю. А., Рылякин Е. Г., Семов И. Н. Восстановление посадочных поверхностей корпусных деталей машин проточным гальваническим цинкованием // Молодой ученый. 2014. №17. С. 58-62.
 7. Захаров Ю. А., Рылякин Е. Г., Семов И. Н. Восстановление корпусных деталей гальваническим цинкованием // Актуальные вопросы современной науки. Научный журнал. № 4 (4). 2014. С. 11-16.
 8. Захаров Ю.А., Ремизов Е.В., Мусатов Г.А. Анализ способов восстановления корпусных деталей транспортно-технологических машин и комплексов // Молодой ученый. 2014. №19. С. 202-204.
 9. Захаров Ю.А., Ремизов Е.В., Мусатов Г.А. Преимущества гальваномеханического осаждения металлов при восстановлении деталей мобильных машин // Молодой ученый. 2015. №1. С. 66-68.
 10. Захаров Ю.А., Спицын И.А., Ремзин Е.В., Мусатов Г.А. К вопросу о
-

совершенствовании гальванических способов восстановления деталей мобильных машин // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. 2014. №4(12). С. 99-104.

11. Захаров Ю.А., Спицын И.А., Ремзин Е.В., Мусатов Г.А. Совершенствование технологического процесса гальванического цинкования деталей транспортно-технологических машин и комплексов // Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе. 2014. №4(12). С. 105-111.

12. Захаров Ю.А., Мусатов Г.А. Оценка качества гальванического покрытия деталей автомобилей // Современные научные исследования и инновации. 2015. № 2 URL: web.snauka.ru/issues/2015/02/46872.

13. Захаров Ю.А., Мусатов Г.А. Предварительная подготовка поверхности деталей машин к гальваническому осаждению покрытий // Современные научные исследования и инновации. 2015. № 2 URL: web.snauka.ru/issues/2015/02/46539.

14. Пат. 2155827 РФ, МПК: 7С 25D 5/06 А. Устройство для электролитического нанесения покрытий / И.А. Спицын, Ю.А. Захаров; заявитель и патентообладатель ФГОУ ВПО "Пензенская государственная сельскохозяйственная академия" (RU). № 99115796/02, заявл. 16.07.1999; опубл. 10.09.2000, Бюл. № 25. – 8 с.

References

1. Zakharov Yu.A. Sovershenstvovanie tekhnologii vosstanovleniya posadochnykh otverstiy korpusnykh detaley protochnym elektroliticheskim tsinkovaniem [Improvement of technology of restoration of landing openings of case details flowing electrolytic galvanizing]: dis. ... kand. tekhn. nauk: 05.20.03: zashchishchena 20.12.01: utv. 26.04.02. Zakharov Yuriy Al'bertovich. Penza,



2001. 170 p.

2. Zaharov Yu.A., Remzin E.V., Musatov G.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2584.

3. Zaharov Yu.A., Spicyn I.A., Remzin E.V., Musatov G.A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2676.

4. Schwarz Guenter, K. Oberflaeche Surface. 1984. 25. №6. pp.165.

5. D'Angelo, M.P. Plat and Surface Finish. 1986. 73. №9. pp.20.

6. Zakharov Yu. A., Rylyakin E. G., Semov I. N. Molodoy uchenyy. 2014. №17. pp. 58-62.

7. Zakharov Yu.A., Rylyakin E.G., Semov I.N. Aktual'nye voprosy sovremennoy nauki. Nauchnyy zhurnal. № 4 (4). 2014. pp. 11-16.

8. Zaharov Yu.A., Remizov E.V., Musatov G.A. Molodoy uchenyj. 2014. №19. pp. 202-204.

9. Zaharov Yu.A., Remizov E.V., Musatov G.A. Molodoy uchenyj. 2015. №1. pp. 66-68.

10. Zaharov Yu.A., Spicyn I.A., Remzin E.V., Musatov G.A. Modeli, sistemy, seti v ehkonomie, tekhnike, prirode i obshchestve. 2014. №4 (12). pp. 99-104.

11. Zaharov Yu.A., Spicyn I.A., Remzin E.V., Musatov G.A. Modeli, sistemy, seti v ehkonomie, tekhnike, prirode i obshchestve. 2014. №4 (12). pp. 105-111.

12. Zaharov Yu.A., Musatov G.A. Sovremennye nauchnye issledovaniya i innovacii. 2015. № 2 URL: web.snauka.ru/issues/2015/02/46872.

13. Zaharov Yu.A., Musatov G.A. Sovremennye nauchnye issledovaniya i innovacii. 2015. № 2 URL: web.snauka.ru/issues/2015/02/46539.

14. Pat. 2155827 RF, MPK: 7C 25D 5/06 A. Ustroystvo dlya elektroliticheskogo naneseniya pokrytiy [The device for electrolytic drawing coverings] I.A. Spitsyn, Yu.A. Zakharov; zayavitel' i patentoobladatel' FGOU VPO "Penzenskaya gosudarstvennaya sel'skokhozyaystvennaya akademiya" (RU). № 99115796/02, zayavl. 16.07.1999; opubl. 10.09.2000, Byul. № 25. 8 p.
