

Защитни свойства на металните покрития. Електрохимично отлагане на покрития от мед, никел, злато и сребро.

1. Класификация на металните покрития:

а) според целите :

- защитно-декоративни – Zn, Cd, Sn, блестящ Ni, блестящ и сатенен Cr;
- функционални
 - по-добра спояемост – Sn
 - по-добра проводимост – Cu, Ag, Au;
 - по-ниско преходно съпротивление – Pd;
 - по-висока износоустойчивост – Cr, Ni;
 - светопоглъщане – Ni – тип сатен и велур; черен Ni, Cr, Zn;
 - антифрикционни свойства – Pb, In;
 - магнитни свойства – химичен Ni и Co;
 - висока температурна устойчивост – W.

б) от електрохимична гледна точка :

- анодни – с по-отрицателен потенциал от този на подложката;
- катодни – с по-положителен потенциал от този на подложката.

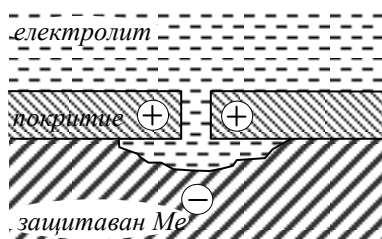
2. Механизъм на защита на металните покрития

В зависимост от потенциала на покритието спрямо този на защитавания метал, защитния механизъм на металните покрития се различава (механична изолация или електрохимична защита), а самите покрития могат да се разделят на :

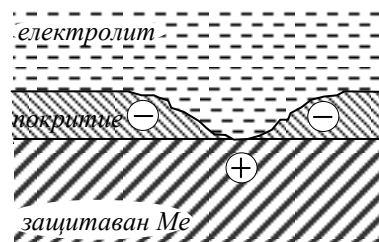
- катодни – при дадените условия те имат по-положителен потенциал, от колкото защитавания метал (покритието е по-слаб редутор). Например Cu, Ni, Cr, Ag, Au върху въглеродна стомана.

Катодните покрития защитават метала механично, като го изолират от корозионната среда. Поради тази причина те трябва да бъдат безпорести. В противен случай, при наличието на дефекти (пори или пукнатини в покритието), откритите участъци от основния метал ще бъдат подложени на ускорено разтваряне (анодни участъци в корозионния галваничен елемент), докато покритието ще играе роля на катод (върху него ще се извършва катодната реакция на вещество от околната среда). За осигуряване на плътността и липса на пори в катодните покрития, те се нанасят на два или три отделни слоя.

В някои много редки случаи, когато основния метал е склонен към пасивност, катодното покритие може да осигури и електрохимична анодна защита, подпомагайки настъпването на анодна пасивност.



(а) катодно покритие



(б) анодно покритие

Фиг. 1. Корозия при наличие на покритие с по-положителен (а) и с по-отрицателен (б) потенциал в сравнение с потенциала на защитавания метал .

- анодни – тези които имат по-отрицателен потенциал спрямо този на защитаваната метална основа (покритието е по-добър редутор, т.е. от по-активен метал).

Анодните покрития защитават главно електрохимично (протекторно).

В дефекти на покритието (пори, драскотини), откритите участъци от основния метал са катодни и не се разрушават, докато покритието е аноден участък на така образувания корозионен елемент и се разрушава, т.е. ще поеме корозията (разтварянето) върху себе

си. В този случай за защита е необходимо наличието на достатъчна дебелина на покритието, докато пористостта им не е от съществено значение. Все пак едно безпоресто анодно покритие би издържало многократно по-дълго време, тъй като то ще кородира според своята устойчивост в средата, а няма да се разтваря принудително като анод от ГЕ.

Полярността на покритието зависи не само от природата на двата метала, но и от външните условия. Например калаят е катодно покритие по отношение на стомана във вода и водни разтвори и анодно – в органични киселини и хранителни среди.

3. Предварителна обработка на металната повърхност :

За да се получи качествено покритие върху метална повърхност, тя трябва предварително да е почистена от груби замърсявания, мазнини и корозионни продукти.

- а) механично почистване – за достигане на окончателен размер, определена грапавост на повърхността и за премахване на грубите замърсявания на повърхността от корозионни продукти, прах, кал и т.н.
- б) обезмасляване – последователна обработка в органични разтворители и алкални разтвори за отстраняване съответно на синтетични и естествени мазнини от повърхността на детайлите.
- в) байцване и декапиране – за окончателно премахване на корозионни продукти (оксиди, хидроксиди, сулфиди, фосфати и др.) от обработваната повърхност. Декапирането се извършва непосредствено преди влизането на детайла във ваната за отлагане на метално покритие.

4. Отлагане на медни покрития

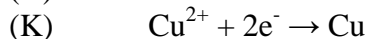
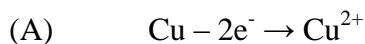
Медните покрития по правило не се прилагат като самостоятелно покритие нито като декоративно, нито като защита от корозия. Това се обяснява с факта, че медта в атмосферни условия се окислява и повърхността ѝ се покрива с карбонати и сулфати (при взаимодействието с влага, въглеродни оксиди, промишлени газове, съдържащи сяра). Медни покрития обикновено се използват като подслоя за никелови и хромни покрития. Електрохимично отложената мед се използва широко като междинен слой, благодарение на високата си еластичност и доброто си сцепление (адхезия) с различни метални и полимерни материали.

Има две основни групи електролити за отлагане на мед – кисели и алкални.

(1) От първите най-широко приложение са намерили сулфатните електролити, които се отличават с прост състав, евтини, устойчиви и допускащи високи плътности на тока. Използваемостта на ток е 100%. Недостатъци

- не може директно да се отлага върху Fe, Zn и техните сплави, поради контактно отлагане на мед;
- ниска разсейвателна способност
- груба, едрозърнеста структура.

Примерен състав: CuSO_4 , H_2SO_4 , бясъкообразувател

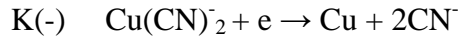
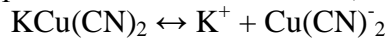


Тези електролити се използват при помедяване на печатни платки т.к. някой от компонентите на платките не са остойчиви в алкална среда

(2) В алкалните електролити медта е под формата на комплексен йон, поради което катодното отлагане на мед става възможно при значително по-отрицателен катоден потенциал, от равновесния $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34\text{V}$. Електролитите имат по-добра разсейвателна способност, а покритията са със ситнозърнеста структура. Алкални електролити са:

- цианови електролити (**силно токсични**) – медта се намира под формата на комплексен йон $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$,

Електролитите съдържат основна сол $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{CN})_3]$, KCN , депасиватори, блясъкообразуватели.



Циановите електролити са скъпи, сложни по състав, трудни за поддръжка и силно отровни, работа с тях се допуска единствено когато ваната за помедяване е снабдена с бордова аспирация.

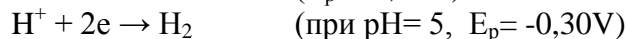
- пиррофосфатни – основен комплексен йон $[\text{Cu}(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$, не са токсични, но са с ограничено приложение поради висока цена;
- етилендиаминов комплекс

5. Отлагане на никелови покрития

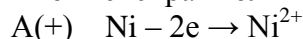
Никелът лесно се окислява на въздух, има голяма склонност към пасивиране, което определя и голямото му приложение като метално покритие въпреки отрицателния му потенциал. Никеловите покрития се използват широко като защитно-декоративно покритие в машиностроенето, приборостроенето.

В състава на електролита присъстват Ni^{2+} , Cl^- и F^- (последните два йона играят ролята на депасиватори на никеловите аноди), SO_4^{2-} и други йони ($\text{pH} = 4,5 \div 5,5$). За аноди се използват никелови пластини.

Върху катодната повърхност (стоманената пластина) протичат едновременно два редуционни процеса:



Анодният процес е електрохимично разтваряне на никеловия анод, при което получените никелови йони компенсират количествено редуцираните върху катода йони –



Най-често използваните електролити за никелиране са сулфатните, които позволяват отлагане на ситно кристални покрития с малка поръзност. Основната сол е никелов сулфат (NiSO_4), а добавки - сярна киселина, хлорид (NiCl_2 или NaCl), буферизираща добавка най-често борна киселина (H_3BO_3), която служи за поддържане на постоянно pH , блясъкообразуватели. Електролитите са евтини, лесни за поддръжка, не са отровни. Разсейвателната способност е относително добра.

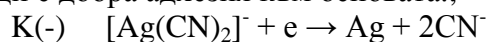
Никелови покрития се нанасят върху медната основа на подвижните контакти на печатни платки, а върху никела се отлага последен златен слой. Основната функция в този случай на никеловия слой е да предотврати дифузия на медни атоми в златното покритие.

6. Отлагане на покрития от сребро

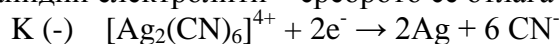
Среброто е химически устойчив метал, има положителен потенциал, но в присъствие на сероводород (H_2S) се покрива с черен слой корозионни продукти Ag_2S . В електрониката на посребряване се подлагат електропроводими детайли за подобряване на повърхностната електропроводност и за намаляване на преходното съпротивление на контакти. Отлагането на сребро е възможно по електрохимичен, химичен, контактен и др. методи, но най-широко разпространение е получил първият. За целта се използват:

- цианови електролити – основна сол $[\text{Ag}(\text{CN})_3]^{2-}$ и $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$;

От циановите електролити се отлагат най-качествените покрития - ситно кристални, блестящи с добра адхезия към основата.;



- фероцианидни електролити – среброто се отлага от комплекса $[\text{Ag}_2(\text{CN})_6]^{4+}$



7. Отлагане на покрития от злато и родий

Златото е с изключително положителен потенциал, поради което реагира само с изключително силни окислителни (напр. царска вода) или до образуване на разтворими комплекси. Поради голямата корозионна устойчивост на златните покрития, те се характеризират с ниско преходно съпротивление, което почти не се променя с времето. Поради това златните покрития се използват в електронната техника за покритие на електрически контакти, за защита от корозия на точни прибори или отделни детайли и др. Основен недостатък на златните покрития е тяхната ниска твърдост и износоустойчивост, което е едно от основните изисквания при подвижни контакти на печатните платки например. За увеличаване на износоустойчивостта, покритията се легират с антимон, сребро, мед, никел, кобалт, родий, тъй като има малко преходно електрическо съпротивление.

Най-често се използват цианови електролити, въпреки че са силно отровни.

