

Мария Михайлович ГРИГОРОВИЧ  
Францискус Рингайтас ДОВРОВОЛЬСКИС

Институт химии и химической технологии  
АН ЛитССР, Вильнюс, СССР

### ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ГАЛЬВАНОТЕХНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

**Резюме.** Крупнейшей проблемой современной техники является проблема "Коррозия и противокоррозионная защита". Коррозия является причиной сокращения долговечности конструкций, повышения аварийности машин, а также загрязнения окружающей среды. Ввиду сложности проблемы коррозии - влияние ряда факторов следует рассматривать широко и комплексно. Проблема коррозии носит также экономический характер.

Согласно данным с 1975 года потери, вызванные коррозией составляли: в США - 75 млрд долларов, в ФРГ - 7 млрд марок, в Англии - 1 млрд 365 млн фунтов, в ЧССР - 3,5 млрд крон, в ГДР - 20 млрд марок, в ПНР - 8 млрд злотых, в СССР - 13-14 млрд рублей.

Несмотря на выделение значительных средств на борьбу с коррозией, потери, вызванные коррозией, имеют тенденцию роста. Для предупреждения коррозии применяется ряд методов. Одним из методов является защита материала путём гальванизации. В мировой практике применяются более 25 различных методов меднения, более 300 методов никелирования, 20 - хромирования, 45 - цинкования, 10 - кадмирования, 30 - позолоты, посеребрения и платинирования.

Имея ввиду увеличение продукции необходимо предвидеть также увеличение потребности на гальванические покрытия. Применение гальванических покрытий зависит от многих факторов, таких как:

- 1) повышение эффективности процесса;
- 2) повышение коррозионной стойкости покрытия,
- 3) достижение гладкости и равномерности толщин покрытия;
- 4) уменьшение расхода цветных металлов в энергии;
- 5) использование менее токсичных реактивов;
- 6) широкое использование металлизированных пластмасс, с сохранением соответствующих физических свойств;
- 7) применение новых видов покрытий, уменьшающих дефицит применяемых в настоящее время и обеспечивающих защитно-декоративные свойства конструкционных материалов;
- 8) автоматизация и механизация процессов гальванизации.

Представлено несколько новых процессов, обеспечивающих получение покрытий высокого качества.

Анализ экономики в целом и ряда важнейших отраслей промышленности в различных странах показывает, что наряду с отраслевыми проблемами, имеющими традиционный характер, а также возникающими под влиянием научно-технической революции, существуют также межотраслевые проблемы различные по своей значимости для экономики. По мнению специалистов, крупнейшей из них является "Коррозия и противокоррозионная защита".

Повышение надежности и долговечности машин и оборудования — один из источников экономии материальных и трудовых затрат. Оно экономически более целесообразно, чем непосредственное наращивание мощностей и увеличение объема производства, так как значительно снижает потребление сырья, а также отдельных видов готовой продукции в результате продления сроков службы. Все это обеспечивает экономию капитальных вложений, которые потребовались бы для увеличения производства при прежнем уровне долговечности. Одним из основных факторов, снижающих долговечность и надежность металлодержащих изделий, является коррозия.

Коррозия сокращает сроки службы металлодержащих конструкций, оборудования транспортных средств, способствует созданию аварийных ситуаций, повышению эксплуатационных и ремонтных расходов, приводит к потерям продукции, снижению ее качества, загрязнению окружающей среды, препятствует реализации важных научных и инженерных решений.

Коррозии подвергается практически весь металлический фонд народного хозяйства. Часто к потерям, обусловленным коррозией, относят только потери массы металла. Однако в ряде случаев протекание коррозионного процесса приводит к более значительным последствиям, чем потеря массы металла. К числу наиболее опасных из них относится потеря металлом важных технологических свойств: механической прочности, пластичности, некоторых физико-химических свойств твердости, отражательной способности и т.п. В связи с этим при оценке проблемы коррозии металлов необходим комплексный подход, включающий рассмотрение всех возможных последствий, вызываемых ею.

Технико-экономический анализ процесса коррозии оборудования и металлодержащей продукции, а также обоснованности выбора средств и методов противокоррозионной защиты является исключительно сложной задачей. Развитие в промышленном отношении страны все больше внимания уделяют оценке потерь от коррозии и оптимизации затрат на защиту. Огромные потери несут отдельные промышленно развитые страны. Уже в 20-х годах было ориентировочно подсчитано, что только 2/3 ежегодно производимых чугуна и стали идет на увеличение металлодержаний в народное хозяйство, а 1/3 покрывает убыль от коррозии. Согласно ориентировочным данным за 1975 г. суммарные потери от коррозии оцениваются в США в 75 млрд. долларов, в ФРГ — в 7 млрд. марок, в Англии — 1 млрд. 365 млн. фунтов стерлингов, в ЧССР — в 3,5 млрд. крон, в ГДР — в 2,0 млрд. марок, в ПНР — 8 млрд. злотых, в СССР — 13-14 млрд. руб.

Несмотря на постоянное совершенствование материалов и методов противокоррозионной защиты, а также широкое внедрение различных мероприятий, направленных на борьбу с коррозией сооружений и оборудования в различных отраслях народного хозяйства, экономический ущерб, вызванный коррозией, имеет тенденцию роста, что обусловлено многими причинами.

В стоимостном выражении суммарные потери или экономический ущерб от коррозии можно представить в виде суммы трех основных составляющих: затрат на противокоррозионные мероприятия, прямых потерь и косвенных потерь. Улучшение антикоррозионной защиты сопровождается, как правило, увеличением затрат на противокоррозионную защиту, но одновременно приводит к уменьшению

прямых и косвенных потерь. Одним из весьма эффективных способов защиты от коррозии являются гальванические покрытия. В настоящее время ни одна отрасль металлообрабатывающей и машиностроительной промышленности не может обойтись без использования гальванической обработки изделий. При постоянном увеличении количества выпускаемой продукции и требований к его качеству вопросы нанесения защитных и защитно-декоративных покрытий становятся все более актуальными.

Объем покрываемых поверхностей постоянно растут. Ныне производство основных видов гальванопокрытий (меднение, никелирование, хромирование, цинкование, кадмирование, лужение и др.) составляет в США около 1 млрд. м<sup>2</sup>, в ФРГ и Японии вместе взятых – более 1,5 млрд. м<sup>2</sup> в год.

В мировой практике в разных отраслях производства ныне применяется более 25 процессов электролитического меднения, свыше 300 никелирования, 20 хромирования, 45 цинкования, 10 кадмирования, 20 лужения, 30 золочения, несколько десятков процессов серебрения, платинирования, палладирования, родирования и т.п. Разработано более 40 процессов для химических покрытий разными металлами, запатентована сотни новых технологий для конверсионных покрытий. В нашей стране до настоящего времени создано более 50 новых гальванических процессов второго поколения на уровне изобретений, которые по качеству покрытий и эксплуатационным свойствам отвечают уровню мировых стандартов.

Исходя из анализа развития гальванотехники до настоящего времени, имеющих новейших достижений в области совершенствования электрохимических и химических процессов получения металлических покрытий, а также с учетом того, что в последующие годы еще более возрастут требования к металлопокрытиям в отношении их надежности, долговечности и других эксплуатационных свойств, и наряду с этим к вопросам экономии материалов, энергии и труда, следует отметить, что использование гальванических процессов в дальнейшем будет определяться следующими факторами:

1. Внедрение более высокопроизводительных технологических процессов нанесения покрытий металлами и сплавами. Одним из важнейших вопросов гальванотехники является интенсификация процессов металлических покрытий, что дает возможность увеличить количество покрываемых изделий без расширения рабочих площадей гальванических цехов и без увеличения численности рабочих в них. Это обстоятельство требует повышения скоростей основных гальванических процессов в несколько раз.

2. Повышение коррозионной стойкости гальванопокрытий. Учитывая то, что металлические покрытия никелем, хромом, цинком и др. металлами, получаемые по современным технопроцессам, являются не менее в 2–3 раза более коррозионностойкими по сравнению с покрытиями, получаемыми по ранее применявшимся технопроцессам осаждения блестящих покрытий и сохраняя примерно такие же требования к росту коррозионной стойкости и в дальнейшем ожидается, что коррозионная стойкость таких основных покрытий, как медь, никель, хром, цинк, кадмий, олово и др., должна быть увеличена еще в 2–3 раза. Это может

быть достигнуто несколькими путями. Один из них связан со значительным уменьшением включений блескообразователей, малорастворимых кислородосодержащих соединений и других загрязнений в покрытиях путем подбора и применения новых более стабильных добавок и условий электролиза. Другой путь заключается в применении новых типов многослойных покрытий, получаемых сочетанием моно- или полиметаллических слоев и разными физико-химическими свойствами, например, двойной цинк, цинк-хром, металл-гидрофобный полимер и т.д.

3. Достижение максимального блеска, выравнивающей способности и равномерного распределения при меньших толщинах покрытий. Применяемые гальванические процессы дают возможность достигнуть максимальной степени блеска и выравнивания на отшлифованной поверхности, которую экономически более выгодно применять для гальванического осаждения, покрытий, чем полированную, только начиная с определенной толщины покрытия. В частности, для блестящего никелирования такой толщиной является 20 мкм, для оловянирования — около 10 мкм. Поэтому необходимы процессы с применением новых более эффективных блескообразующих и других добавок, которые при меньшей толщине покрытия, например, при 5-6 мкм позволили бы стабильно получать хорошо выравненные, зеркально блестящие, равномерно распределенные по всей поверхности покрытия. Это даст возможность еще более расширить применение шлифованных поверхностей, а тем самым уменьшить объем трудоемкой операции полирования. Вместе с тем, уменьшение толщин осаждаемых покрытий приведет к значительной экономии цветных металлов и энергии.

4. Уменьшение концентрации цветных металлов и электролитов работающих при пониженной температуре. Возрастание использования гальванопокрытий связано с более высокими расходами цветных металлов и энергии. Поэтому с экономической точки зрения выгодно внедрение электролитов с меньшими концентрациями цветных металлов, что уменьшит их потери и облегчит создание замкнутых циклов в производстве. Наряду с этим в целях экономии энергии необходимо применять блескообразующие и другие композиции, позволяющие без ущерба качеству покрываемых покрытий вести электролиз при пониженных температурах.

5. Использование менее токсичных и экологически менее вредных веществ и электролитов. С постоянным возрастанием актуальности проблемы охраны окружающей среды являются перспективными дальнейшие поиски и разработки новых типов электролитов, в которых бы отсутствовали высокотоксичные цианистые и другие соли, а также лиганды и соединения, не поддающиеся биологической очистке. Применение таких новых электролитов даст возможность существенно уменьшить загрязнение окружающей среды, облегчит регенерирование цветных металлов из сточных вод, а тем самым создаст условия использования закрытых циклов в гальванопроизводстве и многократного использования цветных металлов.

6. Увеличение объема и областей использования химических покрытий. В настоящее время большинство изделий изготавливаются из металлов или сплавов,

например: стали, меди, латуни, цинковых и алюминиевых сплавов и т.д., хотя по условиям эксплуатации этих изделий в целом ряде случаев такой необходимости нет. Поэтому с целью экономии металла и облегчения веса изделия, не подвергающиеся более значительным нагрузкам, изготавливаются из пластмасс или других диэлектриков с последующей их металлизацией. Наряду с этим химическая металлизация перспективна в случаях обработки изделий сложной формы и необходимости придания поверхности специальных свойств (паяемости, магнитности, твердости и т.п.). Широкое использование металлизированных пластмасс и других диэлектриков даст экономию металлов.

7. Новые типы покрытий. Для нанесения гальванопокрытий в настоящее время широко используются цветные металлы, например: никель, цинк, кадмий, которые являются дефицитными. Поэтому дальнейшие исследования должны быть направлены на разработку новых видов покрытий, в основном сплаве, которые имели бы не меньшие или лучшие защитные, защитно-декоративные и другие функциональные свойства, что дало бы возможность экономить дефицитные цветные металлы. Перспективными сплавами в отношении возможной замены, например: никеля — являются сплавы никель-железо, кадмия, хрома, олово-никель, олово-кобальт, палладий-индий, золото-медь-кадмий, золото-никель, платина-палладий и т.д.

8. Автоматизация и механизация гальванических производств. Повышение мощностей гальванических цехов, улучшение качества гальванической обработки, рост производительности труда и создание лучших условий труда могут быть достигнуты за счет автоматизации и механизации гальванических процессов.

Новые разработанные процессы обеспечивают получение покрытий высокого качества, а также обладают хорошими технологическими свойствами.

Процесс скоростного слабокислого блестящего цинкования Лимеда СЦ предназначен для защитной и защитно-декоративной отделки изделий, изготовленных из обычных, углеродистых, легированных сталей, а также чугуна и литых. Электролит Лимеда СЦ применяется для цинкования на подвесках и во вращательных установках, полуавтоматах и автоматах. Цинковые покрытия, осажденные из электролита Лимеда СЦ, отличаются высокой степенью блеска и хорошей пластичностью, а электролит — высокой рассеивающей и кроющей способностью.

Технологический процесс мелкокристаллического фосфатирования железа и цинка Ликонда Ф-11 предназначен для фосфатирования стали и гальванопокрытий цинка с целью увеличения коррозионной стойкости и улучшения адгезии металла с лакокрасочными покрытиями. Отличительной чертой процесса является возможность совместного фосфатирования обоих металлов. Образующиеся цинк-кальциевые фосфатные покрытия обличаются мелкокристаллической равномерной структурой. Привес фосфатной пленки на цинке составляет  $3-10 \text{ г/м}^2$ , на стали —  $2-5 \text{ г/м}^2$ .

Процесс нанесения электропроводного сульфидного покрытия на пластмассы Лимеда СПП используется для беспалладиевой металлизации деталей из пласти-

ка АБС, ударопрочного полистирола любых марок и других пластмасс. На детали химическим путем наносится электропроводная пленка сульфида металла, затем детали покрываются металлом электрохимически.

Достоинством процесса Лимеда СПП является то, что все применяемые растворы — водные и не требуют подогрева.

По технологической схеме детали сначала обрабатываются в растворе добавки Лимеда СПП-1 (30-100 г/л) в течение 1-2 мин, промываются в холодной воде и обрабатываются в течении 30 сек. в растворе комплексного соединения металла. Затем детали промываются в холодной воде и обрабатываются в растворе добавки СПП-2 (1-5 г/л) в течении 30 сек.

Обработанные таким образом детали обладают достаточной поверхностной электропроводностью для осаждения никеля электрохимически. Прочность сцепления металлического покрытия с пластмассовой основой порядка 1 кг/см. Ориентировочная норма расхода добавок по 5 г/м<sup>2</sup>.

#### PRZYSZŁOŚCIOWE POKRYCIA GALWANICZNE

##### Streszczenie

Jednym z ważniejszych problemów współczesnej techniki jest problem "korozja i ochrona przed korozją". Korozja jest powodem zmniejszenia żywotności konstrukcji, powoduje zwiększenie awaryjności urządzeń, a także zanieczyszczenia środowiska. Z uwagi na złożoność problemu korozji - wpływ szeregu czynników należy rozpatrywać w szerokim i kompleksowym zakresie. Problem korozji jest również problemem ekonomicznym.

Zgodnie z danymi z 1975 r. sumaryczne straty spowodowane korozją wynoszą w USA - 75 mld dolarów, w RFN - 7 mld marek, w Angli - 1 mld 365 mln funtów, w CSRS - 3,5 mld. koron, w NRD - 20 mld marek, w Polsce 8 mld złotych, w ZSRR 13-14 mld. rubli.

Mimo przeznaczenia znacznych środków na walkę z korozją, straty wywołane korozją mają tendencję wzrostu. Stosuje się szereg metod zapobiegania korozji. Jednym ze sposobów jest ochrona materiału przez pokrycia galwaniczne. W praktyce światowej stosuje się ponad 25 różnych procesów miedziowania, ponad 300 niklowania, 20 chromowania, 45 cynkowania, 10 kadmowania, 30 pozłacania, posrebrzania i platynowania. Mając na uwadze zwiększenie produkcji należy przewidzieć także zwiększone zapotrzebowanie na pokrycia galwaniczne. Stosowanie pokryć galwanicznych zależy jednak od wielu czynników, takich jak:

- 1) zwiększone wydajności procesu,
- 2) zwiększone trwałości powłok,
- 3) zwiększone gładkości i równomierne grubości powłok,
- 4) zmniejszenie zużycia metali nieżelaznych i energii,
- 5) zmniejszenie toksyczności stosowanych odczynników,

- 6) szersze stosowanie tworzyw sztucznych, zastępujących tworzywa metaliczne z równoczesnym stosowaniem metalizacji zapewniającej odpowiednie własności fizyczne,
- 7) stosowanie nowych rodzajów pokryć, zmniejszających ochronno-dekoracyjne własności tworzyw konstrukcyjnych,
- 8) automatyzacja i mechanizacja procesów galwanizacji.

Przedstawiono kilka nowych procesów, zapewniających uzyskanie pokryć wysokiej jakości.

#### FUTURE ELECTRODEPOSITS

#### S u m m a r y

One of the most important problems of contemporary technology is the problem "corrosion and protection against the corrosion". Corrosion is the reason of the construction service life's reduction, increases vulnerability of devices and pollution of environment. Because of corrosion complexity the influence of series of factors is to be considered within a broad and complex range. Corrosion is also an economic problem.

According to the data of 1975 total losses caused by the corrosion figured out at 75 billion dollars - in USA, 7 billion DM in West Germany, 1 billion 365 million pounds - in England, 3,5 billion crown - in Czechoslovakia, 20 billion marks in East Germany, 8 billion zlotys - in Poland, 13-14 billion roubles - in the USSR.

In spite of spending considerable funds for the struggle against corrosion the losses cause by it have an upward tendency.

A series of methods of preventing corrosion are being used. One of the methods is the material protection by electrodeposits. More than 25 different copper plating processes, more than 300 processes of nickel plating, 20 of nickel plating, 45 of zinc plating, 10 of cadmium plating, 30 of gold plating, silver plating and platinum plating are used in the world practice. Taking into consideration an increase of production it is also to be provided for an increased demand for the electrodeposits.

Use of the electrodeposits depends on many factors however, such as:

- 1) increased process yields,
- 2) increased life of the electrodeposits,
- 3) increased smoothnesses and uniform thicknesses of the electrodeposits,
- 4) decrease in consumption of non-ferrous metals and energy,
- 5) reduction in toxicity of the reagents used,
- 6) wider use of plastics replacing metallic materials with simultaneous use of metallization providing suitable physical properties,

- 7) use of new types of coatings reducing the shortage of the ones used at present and providing protective and decorative properties of construction materials,
- 8) automation and mechanization of electroplating processes.

Several new processes that secure obtaining electrodeposits of a high quality have been presented.