

MOŽNOSTI NADOMEŠČANJA ELEKTROKEMIJSKIH POSTOPKOV NANAŠANJA TANKIH ZAŠČITNIH PREVLEK Z EKOLOŠKO NEOPOREČNIMI PVD POSTOPKI (II del)

Elektrokemijske plasti

Peter Panjan, Boris Navinšek, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana

The possibility of replacement of electrodeposited coatings with PVD ones. Electrodeposited coatings (Part II)

ABSTRACT

Electrodeposition is a well established process for applying metallic coatings to improve surface properties of materials used in engineering practice. In this paper the basic principle as well as properties and applications of galvanic coatings are described.

POVZETEK

Elektrokemijski postopki nanašanja kovinskih plasti na tehnološko pomembne podlage, so uveljavljeni postopki, ki izboljšajo lastnosti površin. V prispevku opisujemo osnovni princip elektro-kemijskega postopka nanašanja kovinskih plasti, njihove lastnosti in uporabo.

1 Uvod

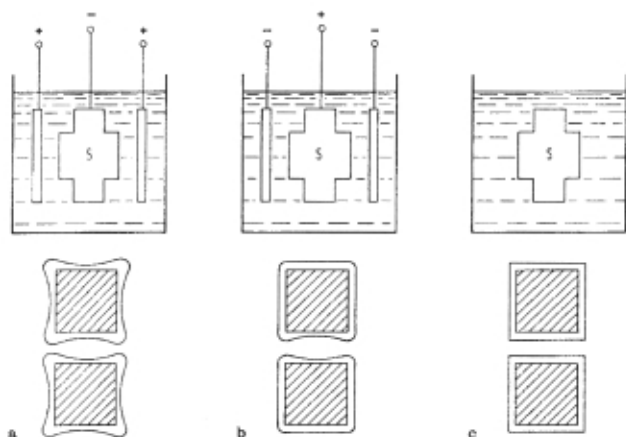
Da bi lažje razumeli, v katerih primerih lahko elektrokemijske prevleke nadomestimo z vakuumskimi (PVD), bomo natančneje opisali bistvo elektrokemijskih postopkov nanašanja, lastnosti tako pripravljenih prevlek in področja njihove uporabe. Ti postopki so v industrijski uporabi že več kot 150 let. Osnova elektrokemijskih postopkov je **elektroliza vodne raztopine kovinskih soli**. Postopek poteka v elektrolitski celici, ki je sestavljena iz dveh polčlenov (polčlen je kombinacija elektroda/elektrolit).

Predmet, ki ga hočemo prevleči s kovino, priključimo v elektrolitski celici kot katodo (kot elektrodo, na kateri se snov nabira). Anoda pa je (z redkimi izjemami, med katere spada npr. kromiranje) iz kovine, ki naj bi rabila kot prevleka. Elektrolit je najpogosteje vodna raztopina soli tiste kovine, iz katere je prevleka. Kadar je predmet,

na katerega nanašamo prevleko, katoda, govorimo o galvansem postopku nanašanja. Kadar pa je predmet anoda v elektrolitski celici, govorimo o anodni oksidaciji. Postopek anodne oksidacije se uporablja za nanos oksidnih prevlek, predvsem na aluminij (eloksacija), v manjši meri pa tudi na podlage iz Ta, Nb, Si, Ti, Zr in Mg. Za oba postopka je značilno, da je debelina prevleke zelo neenakomerna. Nanašanje prevlek lahko poteka tudi brez zunanjega tokovnega izvira - govorimo o kemijskem oz. netokovnem nanašanju. Ta postopek uporabljamo predvsem za nanos prevlek na podlage kompliciranih oblik, saj zagotavlja enakomerno debelino po vsej površini. Vsi trije postopki so shematsko prikazani na sliki 1.

2 Teorijske osnove elektrokemijskih postopkov nanašanja plasti /1-8/

Nastanek kovinske plasti v procesu elektrolize je v bistvu katodna **redukcija** kovinskih ionov iz elektrolita (kationov): $M^{n+} + ne^- \rightarrow M$. Verjetnost za ta proces je odvisna od materiala iz katerega je katoda, od koncentracije soli v raztopini in njene temperature. Ker so za prehod ionov v elementarno stanje potrebni elektroni, pride pri tem procesu na kovini do primankljaja elektronov in zato do potencialne razlike med katodo in elektrolitom. Reakcija na anodi je v bistvu **oksidacija**. Atomi kovine, iz katere je anoda, v obliki kationov prehajajo v raztopino: $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$. Verjetnost za to reakcijo je odvisna od kovine. Pri cinku je bistveno večja kot pri bakru. Pri enakih koncentracijah soli odda torej cinkova pločevina več kationov kot bakrena. Elektroni, ki se pri reakciji sprostijo, ostanejo na kovini, kjer pride do njihovega prebitka. Med kovino in elektrolitom se zato pojavi potencialna razlika, ki je odvisna od vrste kovine, koncentracije kovinskih ionov v raztopini in temperature elektrolita. Če ni izmenjave materiala in energije, so procesi med elektrodo in elektrolitom v ravnotežju. Elektroliza poteka le tedaj, ko je elektrolitska celica priključena na vir napetosti; to pomeni, da od zunaj dovajamo energijo. Proces redukcije na katodi in oksidacije na anodi potekata potem sočasno tako, da na anodi sproščeni elektroni preko napetostnega izvira potujejo na katodo, kjer omogočijo redukcijo kovinskih ionov iz raztopine. Napetost med elektrodama v elektrolitski celici mora biti večja od neke mejne vrednosti (to vrednost imenujemo **izločilna napetost**), ki je pri standardnih pogojih (25°C, 101,3 Pa, aktivnost ionov 1 mol/l) kar enaka standardnemu potencialu (**Standardni potencial**, ki velja za standardne pogoje, je napetost (razlika potencialov) med standardno vodikovo elektrodo (platinasta ploščica, pomočena v klorovodikovo kislino, ki jo obliva plinast vodik - njen standardni potencial je po dogovoru nič) in polčlenom kovina/raztopina soli (pri standardnih pogojih)). Izločilna napetost mora biti vsaj tako velika, kot je razlika izločilnih napetosti anionov (E_a) in kationov

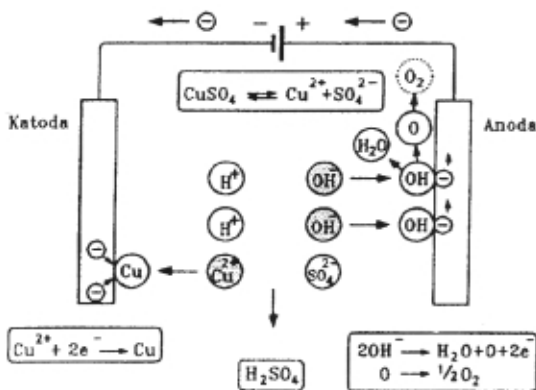


Slika 1. Shema galvansega nanašanja plasti (a), anodne oksidacije (b) in kemijskega (netokovnega) nanašanja (c). Na slikah spodaj je prikazana enakomernost debeline prevlek /1/

(E_k), ki sodelujejo pri reakciji: $E_a - E_k = \Delta E$. Za raztopine drugačnih koncentracij in pri drugih pogojih veljajo druge vrednosti potenciala (E), ki ga izračunamo po **Nernstovi enačbi**:

$$E = E_0 + 1,984 \times 10^{-4} (T/z) \log a$$

kjer je E_0 standardni potencial v voltih, T temperatura v kelvinih, z pomeni valenco (naboj) ionov in a je ionska aktivnost v mol/l.



Slika 2. Elektroliza vodne raztopine bakrovega (II) sulfata /8/

Tabela 1. Napetostna vrsta kovin in standardni potencial

Kovina/kation	$E_0(V)$	Kovina/kation	$E_0(V)$
litij/ Li^+	-3,01	cink/ Zn^{2+}	-0,76
rubidij/ Rb^+	-2,98	železo/ Fe^{2+}	-0,44
cezij/ Cs^+	-2,92	kadmij/ Cd^{2+}	-0,40
kalij/ K^+	-2,92	indij/ In^{3+}	-0,34
barij/ Ba^{2+}	-2,92	talij/ Tl^+	-0,34
stroncij/ Sr^{2+}	-2,89	kobalt/ Co^{2+}	-0,27
kalcij/ Ca^{2+}	-2,84	nikelj/ Ni^{2+}	-0,23
natrij/ Na^+	-2,71	kositer/ Sn^{2+}	-0,14
magnezij/ Mg^{2+}	-2,38	svinec/ Pb^{2+}	-0,13
berilij/ Be^{2+}	-1,70	baker/ Cu^{2+}	+0,35
aluminij/ Al^{3+}	-1,66	živo srebro/ Hg_2^{2+}	+0,80
titan/ Ti^{2+}	-1,63	srebro/ Ag^+	+0,80
mangan/ Mn^{2+}	-1,18	zlato/ Au^{3+}	+1,42
krom/ Cr^{2+}	-0,91		

Napetostna razlika med elektrodama je tem večja, čim bolj sta kovini oddaljeni v napetostni vrsti (Tabela 1). Napetost med dvema kovinama lahko razložimo z različno težnjo kovin, da bi oddajale katione v razto-

pino. Za elektrolizo npr. raztopine bakrovega klorida (II) mora biti napetost med elektrodama vsaj 1,01 V. Kovina, ki teže oddaja elektrone ob nastanku kationa (takšna kovina je manj reaktivna), postane anoda.

Poleg želenih reakcij, pri katerih se na katodi izloča atomarna kovina, poteka hkrati tudi nezaželena reakcija, t.j. elektroliza vode. Zato se na katodi kot stranski in nezaželen produkt izloča vodik, na anodi pa kisik. Če je standardni potencial kovine za več kot 1 V bolj negativen kot standardni potencial vodika (npr. titan, aluminij), potem takih kovin ne moremo nanašati z elektrokemijskim postopkom iz vodne raztopine.

Tabela 2. Reakcije na katodi in anodi

	Voda	$2H_2O \rightarrow 2H^+ + 2OH^-$
Katoda (negativen pol)	Želena reakcija	$Me^{++} + 2e \rightarrow Me$
	Nezaželena	$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$
Anoda (Pozitiven pol)	Želena reakcija	$Me - 2e \rightarrow Me^{++}$
	Nezaželena	$2OH^- - 2e \rightarrow H_2O + 1/2O_2$

Če imamo pri elektrolizi na razpolago dva ali več kationov oz. anionov, bodo najprej reagirali delci, ki lahko reagirajo ob nižji napetosti. Če so v vodni raztopini ioni neplemenite kovine (npr. K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}), potem se na katodi izloča le vodik. Če so v raztopini ioni srednje žlahtnih kovin (Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+}), potem se na katodi izločata vodik in kovina. Če pa so v raztopini ioni žlahtne kovine (Cu^{2+} , Ag^+ , Au^{3+}), potem se na katodi izloča samo kovina. Tako se npr. pri vodni raztopini nikljevega sulfata (VI) $NiSO_4$ na katodi izloča nikelj in vodik, na anodi pa kisik. Kovino izločimo iz raztopine njene soli tako, da za anodo vzamemo kovino, ki leži višje v **napetostni vrsti**. Le-ta izloči iz raztopin soli vse kovine, ki so v napetostni vrsti na njeni desni.

Poleg reakcij na elektrodah spremljajo elektrolizo tudi drugi pojavi, ki potekajo pred izmenjavo elektronov na elektrodi ali po njej. Če so počasnejši od elektrodnih reakcij, jih lahko ovirajo. Med taka dogajanja sodijo predvsem transportni pojavi (dostop oksidirajočih in reducirajočih delcev do elektrod, pa odvajanje reakcijskih produktov od elektrodnih površin, npr. atomi plinov morajo tvoriti molekule, preden lahko kot mehurčki zapuste raztopino). Zaradi vseh teh "oviralnih procesov" potrebujemo za uspešen potek elektrolize višjo napetost od teoretično izračunane potencialne razlike anodnega in katodnega procesa. To dodatno napetost, ki ima za posledico večjo porabo energije pri elektrolizi, imenujemo **prenapetost**. Na drugi strani pa lahko s spretnim izrabljanjem pojavov prenapetosti izpeljemo nekatere elektrolitske reakcije, ki sicer ne bi potekale na želen način. Tako je galvansko kromanje možno le zato, ker vzporedno z vplivom koncentracije elektrolita izrabljajamo tudi prenapetost vodika. Zato lahko iz vodne raztopine elektrolitsko izločamo ne le

kovine, kot so svinec, kositer in nikelj, ampak tudi železo, krom in cink. Z elektrodami, ki kažejo za vodik veliko prenapetost (npr. živo srebro), lahko iz vodnih raztopin izločamo tudi najbolj nežlahtne kovine (npr. natrij).

Masa snovi, ki se pri elektrolizi izloči na elektrodi, je sorazmerna količini elektenine (električnega naboja, $Q = \int Idt$), ki preteče skozi elektrolit: $m = \eta QM/zF$, kjer je M molarna masa kovinskih ionov iz raztopine (v kg/kmol), z njihov naboj, F Faradayeva konstanta ($F = 9,65 \times 10^7$ As/kmol) in $\eta \leq 1$ izkoristek nanašanja (če se na katodi izloča tudi vodik je $\eta < 1$).

3 Eksperimentalni parametri nanašanja

Le približno 20 kovin je primernih za galvanski nanos. Najpomembnejše med njimi so: Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Sn in Zn. Da bi se izognili poškodbam podlage, ki bi nastale zaradi kemijske reakcije z elektrolitom, v številnih primerih najprej nanesemo ustrezno vmesno plast. Tako moramo npr. na podlage iz medenine, ki jih želimo ponikljati, najprej nanesti vmesno plast bakra. Če hočemo pocinkati podlago iz bakra, moramo uporabiti nikljevo plast, ki rabi kot difuzijska zapora.

Tabela 3. Kovine, ki jih lahko nanašamo z galvanskimi postopki iz vodnih raztopin [2]

Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIII	Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	O		
1 H														1 H	2 He		
3 Li	4 Be								5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne			
11 Na	12 Mg								13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar			
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Hf	59 Ta	60 W	61 Re	62 Os	63 Ir	64 Pt	65 Au	66 Hg	67 Tl	68 Pb	69 Bi	70 Po	71 At	72 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Ku														

Z galvanskimi postopki lahko nanašamo številne zlitine. Z vidika uporabe so najpomembnejše naslednje: Ni-Cr, Ni-Fe, Cu-Zn, Cu-Sn, Ni-Sn, Pb-Sn, Ag-Sb, Ag-Pd, Au-Ag, Au-Co, Au-Ni, W-zlitine in Cr-zlitine. Z galvanskimi postopki lahko na kovinske podlage nanašamo tudi spojine, kot so: CdSe, CdTe, Ag₂Se in GaAs.

Zaradi njihove velike afinitete do kisika, nekaterih tehnično pomembnih materialov, kot so npr. Nb, Ta, W, Mo, Ti, Zr in Al ne moremo nanašati iz vodnih raztopin njihovih soli. Takšne kovine lahko nanašamo iz talin njihovih soli.

Hitrost nanašanja prevleka in njene lastnosti so odvisne od temperature elektrolita, pH-vrednosti, gostote toka, sestave elektrolita, vrste anode, mešanja elektrolita (npr. z mešalom ali z ultrazvokom s frekvenco 30 kHz in gostoto moči 0,5 W/cm²), oblike toka (enosmeren, pulzen), oblike elektrod, pomožnih anod itd.

Elektrolit je vodna raztopina soli kovine, ki jo želimo nanašati. Vodna raztopina je lahko alkalna, alkalnocianidna ali kislina. Kovino, ki jo nanašamo, pa vsebuje v obliki soli, npr. nikelj kot Ni-sulfat, Ni-klorid ali Ni-sulfamat (glej Tabelo 1).

Tabela 4. Binarne zlitine kovin, ki jih lahko nanašamo z galvanskimi postopki iz vodnih raztopin (o - možen nanos, ■ - tehnično zanimive zlitine) [2]

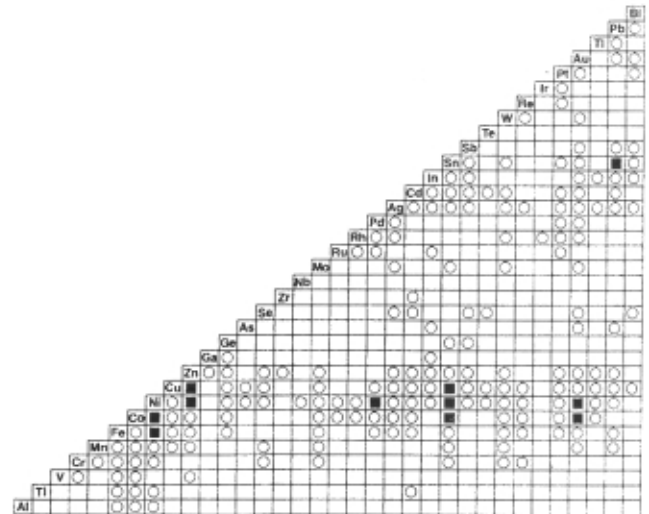


Tabela 5. Elektroliti, ki jih uporabljamo za pripravo kovinskih plasti (• - najpogosteje uporabljeni, o - alternativa) [1]

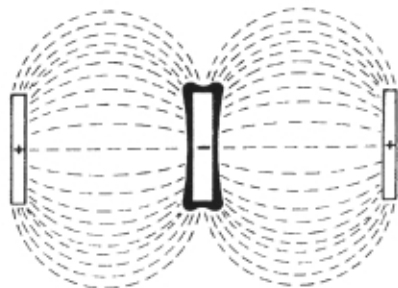
Elektrolit	Ag	Au	Cd	Cr	Cu	Fe	Ni	Sn	Zn
Sulfat					•	o	•	o	o
Klorid						•	o		o
Flourborat			o		o			o	
Floursilikat			o					o	
Sulfamat						o	o		
Pirofosfat					o				o
Alkalocianiden	•	•	•		•				•
Hidroksiden								•	o
Drugi	o	o		•					

Pogosto se elektrolitom dodajajo organski ali koloidni aditivi v koncentracijah nekaj g/dm³. Tako dosežemo nekatere izboljšave lastnosti kovinskih plasti, npr. izboljšanje sijaja, zmanjšanje velikosti kristalnih zrn, zmanjšanje notranjih napetosti itd.

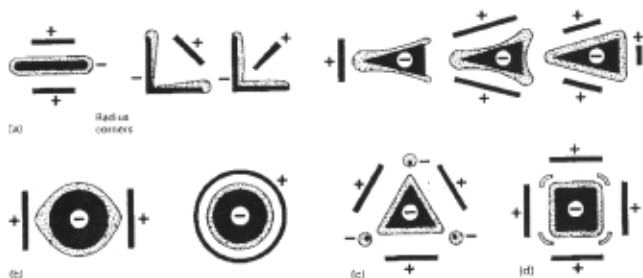
Ko skozi elektrolitsko celico teče električni tok, se anoda raztaplja. V nekaterih primerih je anoda iz kovine (npr. svinca v primeru kromiranja), ki se ne raztaplja v izbranem elektrolitu; v takem primeru je osnovni anodni proces nastajanje kisika. Kovinske atome, ki se izločajo iz elektrolita na katodo, moramo nadomestiti z dodajanjem kovinskih soli v elektrolit.

Velika težava elektrokemijskih postopkov je neenakomernost debeline prevleke. Na podlagah s komplici-

rano geometrijo je težko dobiti enakomerno prevleko po celi površini. Na ostrih robovih predmeta je gostota toka ionov večja kot na ostalih delih površine, zato je tudi prevleka debelejša. Enakomernost debeline plasti lahko izboljšamo tako, da prilagodimo obliko podlage in s pogoji nanašanja. Pri prekrivanju skritih površin (luknje) si pomagajo s pomožnimi anodami.



Slika 3 Porazdelitev toka in debeline galvanske prevleke na katodi (predmetu) [2]



Slika 4 Neenakomernost debeline prevleke v odvisnosti od namestitve anode pri galvanskem nanašanju prevlek na podlage (katode) različnih geometrij [2]

Galvansko kromanje poteka v raztopinah kromove kisline CrO₃ (50-500 g/l), ki ji dodamo ustrezen katalizator (sulfat v obliki H₂SO₄ ali Na₂SO₄ (2,5 - 4 gl)). Katalizator odločilno vpliva na lastnosti prevleke (trdoto, gostoto raz, obrabno obstojnost, kakor tudi na hitrost nanašanja. Za specifične namene uporabljajo za katalizatorje tudi druge kislinke radikale, npr. H₂SiF₆. Katalizator moramo dodati v točno določenih koncentracijah. Mehanizem izločanja kroma je zapleten. Tudi vloga katalizatorja ni povsem pojasnjena. Delovna napetost elektrolitske celice je 4-8 V, gostota toka 9-22 A/dm² in temperatura 38-43°C. Med elektrolizo se sprosti precej toplote, ki jo moramo na primeren način odvajati.

Od vložene energije se je za nanos kroma porabi le približno 10-12%, večji del se je porabi za izločanje vodika. Z dodatkom katalizatorjev lahko izkoristek povečamo na 20%.

Večina **galvanskih nikljevih plasti** se pripravi po receptu O.P. Watta. Elektrolit je vodna raztopina nikljevega sulfata NiSO₄·7H₂O (240-300 g/l), nikljevega klorida NiCl₂·6H₂O (40-60 g/l) in borove kisline H₃BO₃ (25-40 g/l). Pri tem je pH elektrolita 4-5, temperatura 25-50°C, gostota katodnega toka 3-7 A/dm² in povprečna hitrost nanašanja 40-90 μm/h. Približno 96 do 98% katodnega toka se porabi za nanos niklja, preostali del pa za izločanje vodika.

Osnova za **galvanski nanos zlata** brez legirnih dodatkov je skoraj nevtralna raztopina kalijevega in zlatega cianida, ter aditivov na osnovi fosfatov in citratov. Če raztopini dodamo še soli niklja, kobalta, srebra ali bakra dobimo t.i. **trdo zlato**. Zlitina zlata z manj kot 1 at% Ni, Co, Ag ali Cu, ima bistveno večjo trdoto kot čisto zlato. Boljša je tudi oprijemljivost na podlago. Tudi ostale žlahtne kovine nanašamo iz cianidnih kopeli na podoben način.

Anodna oksidacija aluminija pa poteka pri naslednjih pogojih: vodna raztopina z 10 vol% žveplove kisline, temperatura elektrolita 0±5°C in gostota toka 4,6-23 A/dm².

4 Lastnosti elektrokemijskih prevlek

Rast elektrokemijskih prevlek je podobna rasti PVD in CVD prevlek. Razlikujemo štiri različne mikrostrukture elektrokemijskih prevlek. Stebričasta struktura z velikostjo zrn približno 5 μm se pojavi, kadar je elektrolit brez dodatkov, nanos pa poteka pri veliki koncentraciji kovinskih ionov in pri velikih hitrostih nanašanja. Plasti so zelo čiste, imajo veliko gostoto in veliko električno prevodnost. Kadar elektrolitu dodamo aditive, ali če je hitrost nanašanja zadosti velika, se pojavi vlaknasta struktura z bistveno manjšimi zrni kot v prejšnjem primeru. Finozrnata struktura s povprečno velikostjo zrn med 10 in 100 nm nastane, kadar uporabimo elektrolit z kompleksnimi ioni, npr. cianidi. Dodatek aditivov povzroči zmanjšanje velikosti zrn, gostote in električne prevodnosti plasti. Lamelno strukturo plasti dobimo npr., če za elektrolizo uporabimo pulzen tokovni generator. Lamelle so vzporedne s površino podlage. Plasti so v splošnem trše od prej naštetih, vendar imajo večje notranje napetosti.

Struktura in lastnosti kovinskih plasti so odvisne od kemijske sestave elektrolita in njegove temperature, kakor tudi od stopnje kislosti oz. alkalnosti (pH-vrednosti) raztopine. Ti parametri, še zlasti pa gostota električnega toka na enoto površine katode, določajo hitrost nanašanja. Teoretično gledano, ni omejitve glede debeline prevlek, ki jih lahko pripravimo z elektrokemijskimi postopki. Praktična omejitev pa je določena z ekonomičnostjo postopka. Pogosto so težave zaradi notranjih napetosti, ki pa jih lahko zmanjšamo na sprejemljivo vrednost s primerno izbiro parametrov nanašanja.

Pri elektrolitskem nanašanju zaščitnih prevlek je spremljajoči pojav izločanje vodika na katodi (predmetu), ki se lahko absorbira v nekaterih materialih, iz katerega je predmet, in povzroči vodikovo krhkost. Vpdik izločimo iz podlage, če jo po nanosu pregrevamo na temperaturi okrog 200 °C.

Tabela 6 Primerjava nekaterih lastnosti galvansko nanesenih plasti (*po toplotni obdelavi)

	Ni	Trdi nikelj	Cr	Au	Trdo zlato	Ag	Pt	Pd	Ru	Ru
Gostota (g/cm ³)	8,9	8,0	6,9	19	17-19	10	21	11,8	12	12
Trdota po Vickersu	150-450	480-1030*	800-1000	50-100	140-250	40-180	500-700	250-400	600-1000	600-900
Električna upornost (μΩ/cm)	7-11	60-80-20*	14-67	2	5-25	1,5-10	10		13-20	
Korozijska obstojnost	zelo dobra	dobra	slaba	zelo dobra	zelo dobra	dobra	zelo dobra	dobra	zelo dobra	zelo dobra
Obrabna obstojnost	dobra	zelo dobra	zelo dobra	slaba	dobra	majhna	zelo dobra	zelo dobra	zelo dobra	zelo dobra
Spajkljivost	zelo dobra	dobra	slaba	zelo dobra	dobra	dobra	dobra	dobra	zmerno dobra	zmerno dobra

5 Galvansko nanašanje disperzijskih plasti

Trdoto nekaterih elektrokemijskih prevlek (npr. niklja, kobalta) lahko izboljšamo tako, da vanje vgradimo trdne keramične delce z velikostjo med 0,5 in 5 μm (npr. karbidna zrnca SiC, CrC, Al₂O₃, WC, diamanta zrnca, ...), ki jih dodamo elektrolitu. Enakomerno gostoto dispergiranih delcev v elektrolitu zagotovimo z intenzivnim mešanjem (z mešalom ali pa z ultrazvokom). Med elektrolizo del dispergiranih delcev prispe na katodo, kjer se vgradijo v kovinsko plast. Nastala plast (disperzijska plast) je sestavljena iz kovinske matrice in nekovinskih vključkov. Gostota le-teh v plasti je odvisna od njihove koncentracije v elektrolitu, od pH-vrednosti za elektrolit, intenzivnosti mešanja elektrolita, premera in gostote delcev, gostote toka, temperature, viskoznosti in gostote elektrolita. Z dodatkom zelo drobnih delcev, npr. Al₂O₃, WC, ThO₂ (premer 10 do 100 nm), ki se ne raztopijo v kovinski matrici, lahko bistveno izboljšamo trdoto (govorimo o disperzijskem utrjevanju). Dispergirani delci v kovinski matrici ovirajo gibanje dislokacij in proces rekristalizacije.

Tabela 7. Pregled možnih kombinacij kovina-disperzijski delec /1/

Kovinska matrica	Oksidni vključki	Karbidni vključki	Sulfidni vključki	Sulfatni vključki
Ni	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, TiO ₂ , BeO ₂ , ThO ₂ , ZrO ₂ , CdO, CeO ₂ , Fe-oksidi	SiC, WC, VC	MoS ₂	BaSO ₄ , SrSO ₄
Cu	Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , ZrO ₂ , CeO ₂	ZrC, SiC, WC	MoS ₂	SrSO ₄ , BaSO ₄
Ag	Al ₂ O ₃ , drugi oksidi	SiC		
Au	Al ₂ O ₃ , drugi oksidi	SiC		
Co	različni oksidi			
Fe	Al ₂ O ₃	SiC, WC	MoS ₂	
Cd				

Na podoben način lahko spremenimo tudi nekatere druge lastnosti elektrokemijskih prevlek. Tako lahko v elektrolit dodamo trda maziva, npr. MoS₂ ali polimer z nizkim koeficientom trenja (npr. PTFE).

6 Galvansko nanašanje iz nevodnih raztopin

Kovine, ki so močno elektronegativne in ki reagirajo z vodo oz. vodikom, ki se izloča na katodi, ne moremo nanašati iz vodnih raztopin kovinskih soli. V številnih primerih lahko vodo nadomestimo z **organskimi topilom** (npr. dimetilformamid, dimetilsulfoksid, etilenglikol). Na tak način npr. galvansko nanašamo aluminij (postopek poznamo pod imenom SIGAL, Fa.H.G.A. Galvano-Aluminium B.V., Berlin). Postopek poteka v hermetično zaprti celici brez zraka. Za elektrolit uporabimo trialkilaluminij, anoda pa je iz aluminija. Gostota toka na podlago je 1,5 do 2 A/dm². Na podlago iz železa najprej nanese 1 μm debelo vmesno plast niklja, da izboljšamo oprijemljivost. Poleg podlag iz železa so za nanos primerne še tiste iz barvnih kovin in njihovih zlitin, titanove in magnezijeve zlitine, aluminij in njegove zlitine.

Organska topila uporabimo tudi za nanos polprevodniških kovinskih halogenidov (npr. CdS, Cu₂S, PbS, CdSe) na kovinske podlage. V organskem topilu raztopimo odgovarjajočo kovinsko sol in dodamo žveplo ali selen v elementarni obliki. Kovina, ki se izloča na

katodi, reagira z žveplom oz. selenom in tvori plast kovinskega halogenida z zeleno sestavo.

7 Galvansko nanašanje iz talin

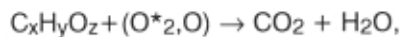
Kovine, ki jih ne moremo nanašati iz vodnih raztopin (ker je njihov potencial nanašanja preveč negativen), lahko v nekaterih primerih nanašamo iz **elektrolitov staljenih soli**. Takšni elektroliti so navadno kloridi in fluoridi, ki imajo tališče med 350 in 750°C. Proces nanašanja spremlja tudi difuzija, zato je oprijemljivost takšnih plasti zelo dobra. Zaradi večje električne prevodnosti taline, dosežemo v splošnem večje hitrosti nanašanja kot pri nanašanju iz vodnih raztopin. Tako lahko v površinsko plast najrazličnejših podlag (jeklo, molibden, kobalt, baker ali aluminij) vgradimo bor, silicij, berilij, titan ali krom. Boridne prevleke, ki jih tako naredimo na jeklu, vsebujejo fazi FeB in FeB₂. Debelina prevleke je lahko do 10 μm , trdota pa več kot 1500 HV.

8 Priprava površin podlag pred nanosom plasti

Za pripravo galvanskih plasti je čistost površine ključnega pomena. Čista površina je osnova za doseg funkcionalnih lastnosti prevleke, predvsem pa dobre oprijemljivosti. Le-to pogosto izboljšamo z nanosom vmesne plasti. Bistvo postopka čiščenja je razmaščevanje, odstranitev polirne paste, emulzij, voska in oksidne plasti. Postopke čiščenja lahko razdelimo v štiri skupine:

- i) **mehansko**: z brušenjem, krtačenjem, poliranjem ali peskanjem
Površine kovinskih podlag poliramo ročno ali avtomatsko s polirnimi pastami, ki ne razijo in ki so bodisi vodotopne ali pa nevdotopne. Poliramo s krtačami, koluti ali trakovi. Mehansko poliranje lahko v nekaterih primerih dopolnimo ali nadomestimo z elektropoliranjem.
- ii) **kemijsko**: Z organskimi topili (trikloretilen, perkloretilen, aceton itd.) najlažje odstranimo maščobe, olja, polirno pasto in ostanke emulzije na površini kovin. Takšno čiščenje pa je neučinkovito, kadar so na površini kovinskih podlag netopljive nečistoče, kot so soli, oksidi, paste, ki se uporabljajo pri trdem lotanju ipd. Primerna čistilna sredstva so tudi detergenti, ševeda za tiste nečistoče, ki so topne v vodi. Čiščenje opravimo s potapljanjem v tekočino in s pomočjo ultrazvočnih naprav, ki nam pomagajo učinkovito odstraniti nečistoče iz izvrtin, navojev in drugače kompliciranih oblik površine. Za razmaščevanje z olji, emulzijami, maščobami in voski zamazanih kovinskih površin lahko uporabimo pare kloriranih ali flouriranih topil. Za odstranjevanje oksidov na železu, jeklu, aluminiju, cinku itd. pogosto uporabljamo čiščenje z alkalijami (luženje). Z jedkanjem s fosforno ali klorovodikovo kislino odstranujemo močno oksidirane plasti na površini kovin. Pred tem moramo s predmetov odstraniti olja, maziva, milnico in druge kontaminante. Pri poliranih površinah moramo biti pazljivi, da ne povečamo hrapavosti.
Po vsakem kemičnem čiščenju je treba predmete sprati v destilirani vodi in nato še v etilnem alkoholu ter posušiti.

- iii) **elektrolitsko čiščenje:** Elektrolitsko čiščenje poteka v alkalnih kopelih, ki vsebujejo natrijev hidroksid, karbonate, cianide in nekatere druge dodatke. Uporablja se tako katodno kot anodno čiščenje. Izbira postopka je odvisna od občutljivosti materiala predmeta na vodikovo krhkost (vodik se izloča na katodi) in od nevarnosti kontaminacije površine z izločenimi elementi.
- iv) **plazemsko jedkanje v reduktivni atmosferi:** Organske nečistoče (ostanke olj, prstne odtise) lahko učinkovito odstranimo s plazemskimi postopki (t.j. s **kisikovo plazmo**), ki so ekološko neoporečni. V kisikovi plazmi reagira aktiviran kisik z oljem in tvori hlapljive produkte, ki jih odčrpamo iz sistema. Kemijsko bi lahko takšno reakcijo zapisali:



kjer so $C_xH_yO_z$ ogljikovodikove molekule, $(O^*_{2,O})$ pa kemijsko aktiven kisik. Optimalen čas plazemskega jedkanja je 20 do 30 s. Oksidne plasti lahko odstranimo z argon-vodikovo plazmo (vodikovi ioni omogočijo redukcijo kovinskih oksidov). Čistost kovinske površine kontroliramo z metodo merjenja kontaktnega kota kapljic destilirane vode, ki mora biti $< 10^\circ$. Plazemsko jedkanje potekata v zelo razredčeni atmosferi (delovni tlak je pod 1 Pa), zato je poraba kemikalij (te so večinoma okolju nenevarni plini, kot so: kisik, argon, vodik, tetrafluormetan). Relativno velika energija delcev v plazmi, prisotnost vzbujenih atomov in molekul ter radikalov, močno UV-sevanje, bistveno pospešijo kemijske reakcije.

9 Uporaba elektrokemijskih prevlek

Področja uporabe elektrokemijskih prevlek so zelo številna. Zato bomo v nadaljevanju našli le najpomembnejša.

a) Plasti (trdega) kroma

Galvansko naneseni krom se uporablja v dekorativne namene in za zaščito orodij in strojnih delov pred obrabo. V prvem primeru zadostujejo tanke prevleke (optimalna debelina je 0,25 do 1 μm), ki jih nanesemo na predhodno ponikljane podlage. V drugem primeru so potrebne debele prevleke (od 15 do 250 μm), ki jih nanesemo direktno na podlago. Debele prevleke kroma imenujemo "trdi" krom. Poznamo pa še t.i. črni krom, ki vsebuje veliko kromovega oksida. Pripravimo ga pri drugačnih pogojih kot krom oz. trdi krom. Trdota trdega kroma, ki ni bil toplotno obdelan, je 800-1000 HV.

Hrapavost površine kromove prevleke je odvisna od kristalne strukture, ki je lahko kubično prostorsko centrirana ali heksagonalna. Pri tem lahko zrastejo orientirana fina zrna ali velika neorientirana zrna. V prvem primeru je plast gladka in svetla, v drugem pa temna in hrapava. Kakšna površina kroma zraste, je odvisno od parametrov priprave, temperature elektrolita, gostote toka ionov in od sestave elektrolita.

Pri galvanskem nanašanju kroma se na katodi izloča vodik, ki v plasti tvori nestabilno spojino CrH. Posledica so volumske spremembe plasti, zato v njej nastanejo notranje napetosti, ki zaradi krhkosti kromove plasti

povzročijo nastanek mikro in makro razpok. Le-te so s stališča korozijske obstojnosti nezaželene. Na pojav razpok in vrsto le-teh lahko vplivamo z izbiro parametrov nanašanja.

Trdo kromanje se že dolgo uporablja za zaščito strojnih delov in orodij pred obrabo (npr. ventili, hidravlika, črpalke, vtiskovalci, kalupi, tiskarski cilindri, kirurški instrumenti, reakcijske posode in cevi v kemijski industriji) in v dekorativne namene (deli avtomobilov, pisarniško pohištvo itd.). Pogosto se z nanosom trdega kroma (do debeline 1 mm) popravljajo dimenzije izrabljenih strojnih delov (npr. v letalskih motorjih).

Priprava debelih Cr-prevlek na velike površine je povezana z nastankom velikih količin strupenih odplak, ki vsebujejo Cr^{6+} ione, ki so kancerogeni in zato zelo nevarni za zdravje ljudi. Pri galvanskem nanosu 250 μm debele prevleke trdega kroma na cilindru z zunanjim premerom 125 mm in višino 300 mm nastane približno 341 kg odpadne vode, ki je onesnažena z zelo kancerogenimi Cr^{6+} ioni, 7 kg odpadnih kislin in baz in še 0,5 kg drugih strupenih produktov. To pa je zadosten razlog, da raziskovalci iščejo ekološko sprejemljivejše postopke nanašanja zaščitnih prevlek, ki bi lahko nadomestile trdi krom.

b) Nikljeve plasti

Nikljeve plasti z debelino med 10 in 50 μm se uporabljajo v dekorativne namene. Debelejše prevleke (0,5 do 2 mm) pa uporabimo za zaščito strojnih delov pred obrabo, korozijo in oksidacijo, ter za izdelavo kalupov. Tanke nikljeve plasti pa uporabimo, kadar moramo zagotoviti spajkljivost neke podlage. Z nikljevo plastjo se pogosto prekrivajo tudi plastični predmeti, z namenom, da se izboljša izgled. Sijaj prevleke lahko izboljšamo, napetosti pa zmanjšamo, če elektrolitu dodamo npr. kobaltove soli in formalehid. Plast niklja z dodatkom organskih aditivov je bistveno svetlejša od plasti čistega niklja, vendar pa tudi bolj krhka. Nikelj in njegovi produkti so toksični.

Nikelj se pogosto uporablja ne samo kot korozijsko odporna plast, ampak tudi kot vmesna plast za nanos drugih plasti. Na HNO_3 ali na raztopine, ki vsebujejo klorove ione (Cl^-), nikljeva plast ni obstojna. Pogosto se uporablja v avtomobilski industriji kot vmesna plast pred nanosom kromove zaščitne plasti na jeklih. Nikelj uporabljamo kot vmesno plast pred nanosom zlata na podlago iz bakra, da prepreči hitro difuzijo zlata v baker.

Zaradi strupenih sestavin kopeli, kot so nikljeve soli, fosforjevi in drugi reducenti, ter dodatki, moramo izrabljene kopeli razstrupiti z ustreznimi postopki. Pri galvanskem nanosu 1 kg niklja se v odpadni vodi naredi 10 do 15 kg nikljevega galvanskega mulja, ki nastane zaradi razlike med anodnim in katodnim izkoristkom. Med izpiranjem obdelovancev po nanosu pa nastanejo velike količine strupenih tekočih odpadkov.

Tehnološko pomemben je tudi t.i. trdi nikelj (Ni-P), ki vsebuje približno 10 ut% fosforja. Ni-P lahko pripravimo s kemijskim (breztokovnim) postopkom. O brezto-kovnem nanašanju in lastnostih Ni-P smo v Vakuumistu že pisali /9/. Najpomembnejša prednost pred galvan-skimi je, da je debelina v prvih plasteh enakomerna po vsej površini.

c) Žlahtne kovine

Galvanske prevleke zlata in srebra so se začele uporabljati že v prvi polovici prejšnjega stoletja. Prvi patent iz tega področja iz leta 1840. Plasti zlata in srebra so se uporabljale predvsem v dekorativne namene (za pozlatitev oz. posrebitev nakita). Od žlahtnih kovin se danes poleg zlata in srebra uporabljajo še tanke plasti rodija, paladija, platine, rutenija in njihove zlitine. Pod-lage, ki jih najpogosteje prekrivamo z žlahtnimi kovi-nami so baker in njegove zlitine (npr. medenina), novo srebro, nikelj in njegove zlitine, legirana jekla, plastika, v novejšem času pa tudi steklo in keramika. Predmeti, na katere nanašamo dekorativne prevleke žlahtnih kovin so: ohišja ur, nakit, ohišja pisal, okvirji očal, glasbeni instrumenti, gumbi, sponke, okvirji slik, pokali, sanitarni predmeti, jedilni pribor, ohišja svetil itd. Z dodajanjem legirnih dodatkov lahko spreminjamo tudi barvo in mehanske lastnosti. Plasti žlahtnih kovin pa imajo lahko tudi funkcionalen pomen, zlasti v elek-troniki in elektrotehniki, kjer jih uporabljamo za korozij-sko zaščito, za zaščito pred obrabo in oksidacijo, za zmanjšanje kontaktne upornosti (npr. trdo zlato: Au-Co, Au-Ni, Au-Fe) in povečanje prevodnosti, za izboljšanje spajkljivosti itd. Druga podočja uporabe so: (a) laserska tehnika (npr. Au zrcala), (b) UHV tehnika (npr. posrebrana Cu tesnila), (c) vesoljska tehnika (zaščita najrazličnejših naprav pred oksidacijo) itd.

Velik problem galvanskih postopkov nanaša-nja plasti so odpadne vode, zastrupljene z zelo nevarnimi cianidi.

d) Anodno oksidiran aluminij

Pri postopku anodne oksidacije (eloksacije) v elektrolit-ski celici so predmeti iz aluminija anoda. Kisik, ki se sprošča med elektrolizo, zreagira z aluminijem in na površini raste oksidna plast. Debeline oksidne plasti so med 5 in 15 μm . Lastnosti te plasti so določene z izbiro elektrolita in parametri nanašanja. Eloksiramo lahko aluminij in njegove zlitine. Trdota prevlek je med 250 in 500 HV. Področja uporabe so zelo številna: (a) arhitek-tura in gradbeništvo: okvirji oken in vrat, ohišja vitrin, sončni kolektorji itd., (b) strojništvo: hidravlični in pnevmatski cilindri in številni funkcionalni strojni deli, (c) tekstilna industrija: tuljave, igle itd., (d) avtomobilska industrija: platišča, okrasne letve, ročaji kljuk, zavorni valji itd., (e) industrija letal in raket: okvirji sedežev, zaponke na varnostnih pasovih itd., (f) optika in finome-hanika: deli fotoaparatorov, mikroskopov, daljnogledov, deli merilnih naprav itd., (h) elektroindustrija in raču-nalništvo: ohišja, hladilni elementi itd., (i) industrija svetil: reflektorji, ohišja svetil in stikal itd., (j) medicinska tehnika: analizni aparati, proteze, endoskopi itd., (k) industrija gospodinjskih naprav, (l) industrija športnih rekvizitov, itd.

Oksidna plast je porozna, zato ima veliko adsorpcijsko sposobnost za barve, ki jih lahko dodajamo direktno v elektrolit. Na tak način lahko pripravimo oksidne prevleke v zelo širokem barvnem spektru.

10 Sklep

Elektrokemijski (galvanski) postopki nanašanja tankih plasti so uveljavljeni postopki zaščite najrazličnejših strojnih delov in dekoracije predmetov. V vsakdanjem življenju se z galvanskimi prevlekami srečujemo na vsakem koraku. V Sloveniji je približno dvajset večjih galvanskih obratov. Vrednosti njihove letne proizvodnje ne poznamo. Kot zanimivost navedimo, da je vrednost letne proizvodnje galvanskih prevlek v Nemčiji, kjer se s tovrstno proizvodnjo ukvarja več kot 3000 galvanskih obratov, v katerih je zaposlenih približno 100 000 delavcev nad 6,6 milijarde DEM. Delež nemške proizvodnje galvanskih prevlek v Evropski zvezi je približno 40%, delež na svetovnem tržišču pa 12%.

V zadnjem desetletju so bile narejene številne tehnološke izboljšave postopkov galvanskega nanašanja, ki so bistveno zmanjšale obremenitev okolice z stru-penimi odpadki. Zato pa so se cene galvanskih naprav povečale tudi za več kot 50%. Hkrati so se povečali tudi stroški čiščenja odpadnih vod in za razgradnjo odpad-nih produktov. V Nemčiji ocenjujejo, da galvanski obrati proizvedejo 60 000 do 80 000 ton galvanskega mulja na leto, ki vsebuje približno 10% kovin. Poleg galvan-skega mulja dobimo iz galvanskega obrata tudi velike količine odplak, ter plinasti in aerosolni izpust. Ker so zahteve ustreznih inšpekcijskih služb glede dovoljene količine težkih kovin v odpadnih vodah vse strožje, naraščajo stroški čiščenja odplak in s tem cene galvan-skih prevlek.

Prav povečanje cene galvanskih nanosov in skrb za okolje, sta razloga, da raziskovalci iščemo alternativne, ekološko neoporečne postopke nanašanja zaščitnih in dekorativnih prevlek. Tako lahko že danes v številnih primerih galvanske prevleke nadomestimo z vakuum-skimi (PVD).

11 Literatura

- /1/ Rene A. Haefler, Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie, Teil I, Beschichtungen von Oberflächen, Springer Verlag, Berlin, 1987
- /2/ H. Simon, M. Thoma, Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe, Carl Hanser Verlag, München, 1989
- /3/ Engineering coatings, Ed. S. Grainger, Abington Publishing, Cambridge, 1989
- /4/ Wear resistant surfaces in engineering, HMSO Publications Centre, London, 1986
- /5/ Metals Handbook, Electroplated Coatings (by J. Mazia and D.S. Lashmore), 9th edition, ASM Int., Metals Park, Vol. 13, p.419-431
- /6/ Zbornik posvetovanja "Površinska zaščita '83", Kemična tovarna Podnart, Bled, 1983
- /7/ Corrosion, Ed. L.L. Shreir, Vol. 2, Newnes-Butterworths, London
- /8/ W. Schröter, K.H. Lautenschlager, H. Bibrack, A. Schnabel, Kemija-splošni priročnik, Tehnična založba Slovenije, 1993, 233-267
- /9/ S. Jerič, M. Kocmur, Vakuumist 27 (1992) 20-22