

Растворы для удаления металлопокрытий воспринимаются большинством гальваников как неизбежное зло: их использование усложняет и удорожает процесс обработки поверхности.

Однако это единственный способ избавиться от последствий ошибок, допущенных при выполнении предыдущих операций и получить на той же подложке покрытие, соответствующее заданным стандартам и нормам.

Для удаления металлопокрытий используют растворы, приготовленные самостоятельно по традиционным формулам, либо составы, приобретенные у компаний-разработчиков. В обоих случаях есть возможность для усовершенствования и повышения эффективности процесса очистки. В данной статье будут рассмотрены основные растворы и средства для удаления покрытий, а также приведены рекомендации по их оптимальному использованию.

Процесс удаления покрытий появился одновременно с процессом их нанесения – сразу же после обнаружения первого дефекта поверхности. Первые процессы удаления покрытий представляли собой элементарное выполнение процесса нанесения покрытия в обратном порядке, частично по причине необходимости восстановления электролитов, частично – на основании предположения, что электроосаждение металлов – обратимый химический процесс. Обманчивая простота подобного подхода скоро развеялась, и отрасль перешла на использование элементарных растворов, которые хотя и не оставляли возможностей для регенерации, но зато эффективно растворяли нежелательное покрытие, отличаясь при этом невысокой стоимостью и простотой в применении.

Главной причиной удаления покрытия всегда являлось желание восстановить первоначальное состояние подложки и ее подготовка к повторному нанесению покрытия, обусловленное прежде всего соображениями экономии, связанными либо со сложной механической обработкой детали либо высокой стоимостью сплава, из которого она изготовлена. По этим же соображениям менее дорогостоящие компоненты – стальные гвозди или шурупы, например – в случае обнаружения дефекта в большинстве случаев просто отправляют на переплав, за исключением ситуаций, когда имеется целая забракованная партия одинаковых изделий, которые могут быть обработаны вместе.

Необходимость удаления покрытия может быть вызвана разными причинами, которые определяются в ходе стандартной инспекции отдела технического контроля. Среди наиболее часто встречающихся из них стоит назвать:

- несоответствующий внешний вид, в большинстве случаев блеск или цвет покрытия,
- недостаточная равномерность слоя,
- недостаточная толщина покрытия, наличие непокрытых участков,
- неровные края или другие дефекты в результате повышенной силы тока,
- недостаточная сила сцепления – в результате некачественной подготовки поверхности,
- пятна, тусклые участки, не устранимые промывкой.

Бракованное изделие подвергается обработке, соответствующей типу обнаруженного дефекта. Следует отметить, что если осаждение покрытия на это изделие представляло собой определенные сложности и потребовало специальных мер (вибрации, перемешивания и т.д.), то и процесс удаления покрытия может оказаться не менее сложным.

Процесс удаления покрытия должен быть максимально щадящим, т.е. он должен быть направлен на устранение нанесенного слоя без каких-либо последствий для подложки. К счастью, большинство простых кислотных растворов, разработанных несколько лет назад, прекрасно справляется с этой

задачей. Чтобы уменьшить риск воздействия на подложку, в растворы добавляют различные комплексообразователи, которые ускоряют процесс растворения покрытия, а также ингибиторы для предотвращения повреждения основной поверхности. На отраслевом рынке имеется не мало усовершенствованных процессов удаления покрытий, однако они не обрели широкого распространения в силу своей высокой стоимости, и большинство предприятий до сих пор предпочитает использовать стандартные растворы. Однако в последнее время в отрасли появились новые технологии покрытий, удаление которых требует специальных материалов, рассмотренных ниже.

Как уже упоминалось ранее, реверсивное выполнение процесса осаждения металлопокрытия автоматически снимает вопрос о переработке отработанных растворов для удаления покрытий. Однако процесс нанесения драгоценных металлов – золота, серебра, палладия, родия и т.п. – требует обязательной переработки электролитов. В большинстве случаев решение этой проблемы перекладывается на специализированные фирмы или поставщиков, если это условие было оговорено в договоре поставки.

Основная задача разработчика технологии удаления покрытия – найти простой и недорогой кислотный или щелочной раствор, который растворит нанесенный слой и не повредит подложку. Чаще всего для этой цели используются серная и азотная кислоты; соляную и фтористоводородную кислоты предпочитают не использовать, поскольку они обладают высокой окислительной способностью, что значительно ускоряет процесс растворения, в ходе которого идет пассивация стали и медных сплавов (наиболее распространенные подложки).

Если для снятия покрытия необходима щелочь (как правило, это условие выдвигается при работе с амфотерными металлами: алюминием, оловом и цинком), чаще всего применяются углекислый натрий (слабая щелочь) и гидроксиды (более сильные). Рекомендуемые в качестве аналогов калиевые соли по техническим характеристикам даже превосходят углекислый натрий, однако используются гораздо реже из-за более высокой стоимости.

Выбрав между щелочью и кислотой, Вы должны определиться с концентрацией раствора. Высококонцентрированные растворы в большинстве случаев действуют быстрее, кроме того, такие кислоты, как азотная обладают двойными свойствами – кислотными и окисляющими, и концентрация влияет на то, какие из них будут выражены ярче. При этом необходимо помнить, что повышенная концентрация растворов влечет за собой больший расход материалов в результате выноса, что накладывает на предприятие дополнительные расходы на нейтрализацию стоков и восстановление сброшенных в стоки растворов. Более эффективным способом ускорения процесса растворения является применение перемешивания и увеличения температуры посредством нагрева до допустимых пределов.

Вопрос об использовании комплексообразователей и ингибиторов рекомендуется решать совместно со специалистом-технологом. Тем не менее, следует заметить, что в большинстве случаев, когда комплексообразователь применялся при осаждении покрытия, допустимо и его использование при снятии образованного слоя. Так, например, в щелочные растворы обычно добавляются цианиды. Существуют также недорогие ингибиторы (силикаты и фосфаты) для щелочных растворов, но им присущи определенные недостатки: так, например, они оставляют пленки на поверхности обрабатываемых изделий, что может негативно сказаться на результате операции по снятию покрытия.

Теоретически, любой состав для снятия покрытия можно подвести под определенный стандарт, однако на практике технологу приходится сталкиваться с таким количеством условий и частных особенностей – период эксплуатации раствора, концентрация, интенсивность перемешивания, рабочая температура, объем ванны – что в лучшем случае Вы получите примерный расчет продолжительности процесса при имеющейся толщине покрытия. Тем не менее, следует отметить, что довольно достоверным показателем срока службы раствора с точки зрения необходимости замены или пополнения ванны является допустимое число циклов обработки. В случае использования нестабильной до-

бавки (перекиси водорода, например), ее количество определяется исходя из условий и требований конкретного заказа, при этом важно помнить, что эффективность использования добавки снижается по мере расхода окислителя.

Среди последних разработок в этой сфере следует отметить попытки использовать более эффективные окисляющие вещества и органические катализаторы окисления. Однако только один или два из созданных растворов получили промышленное применение, поскольку большинство из предлагаемых решений не обеспечивало сколько-нибудь значительного улучшения или существенно повышало стоимость процесса. Одним из успешных проектов стала попытка добавления в раствор нитробензола или его нитро-ароматических аналогов. По причине экологической опасности исследования в области использования определенных веществ, которые отличаются особенной эффективностью для снятия покрытий (таких, как цианиды, нитраты и аммиак) пришлось прекратить.

Ниже будут описаны испытанные на практике методы удаления покрытий, а также конкретные примеры, иллюстрирующие теоретические данные, приведенные выше.

Каждое предприятие вправе выбрать химический или электрохимический способ снятия покрытия. Лишь в некоторых случаях специалистами настоятельно рекомендуется тот или иной способ, в большинстве случаев – это вопрос, который решается на основании соображений практичности и удобства, в связи с чем выбор чаще всего падает на химическое растворение, поскольку оно не требует тщательного контроля и, разумеется, подключения электрического тока. Наиболее распространенные процессы снятия покрытий перечислены в Таблице I.

Таблица I. Избранные процессы для химического (X) и электрохимического (Э) удаления покрытий

| | | |
|-----------------|---|--|
| Кадмий на стали | X | Конц. HCl, 16 г на л SbO ₃ или SbCl ₃ |
| | X | 130 г на л NH ₄ NO ₃ |
| Хром на меди | X | 10-30% HCl, в объемном отношении, при 30-500 С |
| Хром на никеле | X | 10-30% HCl, в объемном отношении, при 30-500 С |
| | Э | 45-90 г на л NaOH при 6 В |
| | Э | 50 г на л Na ₂ CO ₃ при 5-10 А на дм-2 |
| Хром на стали | | Аналогично хрому на никеле |
| Медь на стали | X | 500 г на л CrO ₃ + 50 г на л H ₂ SO ₄ при 200С |
| | X | 60 г на л нитроароматического реагента + 15 г на л NaCN + 20 г на л NaOH при 600 С |

| | | |
|------------------------------|---|---|
| | Э | 250 г на л CrO3 при 200С и 5А на дм-2 |
| Медь на цинке | Э | 120 г на л Na2S при 2 В |
| | Э | 220 г на л CrO3 + 2 г на л H2SO4 при 200С и 10А на дм-2 переменного тока |
| Медь-цинк (бронза) на стали | Х | 62,5% NH4OH в объемном соотношении + 37,5% H2O2 в объемном соотношении при 200С |
| | Х | 37,5% NH4OH в объемном соотношении + 75 г на л L (NH4)2S2O8 при 200С |
| | Э | 190 г на л NaNO3 при 2 А на дм-2 при 200С |
| Золото на меди | Э | 15 г на л KCN + 10 г на л Na2CO3 + 50 г на л K4Fe(CN)6 при 600С и 6 В |
| Золото на никеле | Х | 120 г на л NaCN при 200С; H2O2 (100 объемов) добавляется постепенно после начала процесса снятия покрытий; следует избегать перегрева и пенообразования |
| | Э | 90 г на л NaCN + 15 г на л NaOH при 200С в 6 В |
| Свинец на меди | Х | Конц. HNO3 + 300 г на л NH4F2 + 125 г на л H2O2 при 20-400С |
| | Э | 70-100 г на л NaOH + 50 г на л сегнетовой соли при 20-800С и 2-4 В, стальные катоды |
| Никель на стали, меди, цинке | Х | Конц. HNO3 |
| | Х | (Только для цинка) 50% H2SO4 при 60-700С |
| | Х | (только для стали) 60 г на л нитроароматического реагента + 150 г на л NaCN + 20 г на л NaOH при 60-800 С |
| | Э | 60-90% H2SO4 в объемном соотношении + 30 г на л глицерина или 10-15 А на дм при 200С |
| | Э | 550 г на л NaNO3 при 10 А на дм и 950С |
| Химический никель (Ni- | Х | 60 г на л нитроароматического реагента + 120 г |

| | | |
|-------------------------|---|---|
| Р) | | на л этилендиамина + 60 г на л NaOH при 750 С |
| Родий на подслое никеля | Э | 50% H ₂ SO ₄ в объемном соотношении при 7 В при 650С – одновременное растворение родия и никеля |
| Серебро на бронзе | Х | 95% H ₂ SO ₄ в объемном соотношении + 5% HNO ₃ в объемном соотношении при 7 В при 800С |
| Серебро на стали | Э | 30 г на л NaCN при 4-5 В |
| Олово на меди | Э | 120 г на л NaOH (анод.) при 200С |
| Олово на стали | Х | Конц. HCl, 16 г на л SbO ₃ или SbCl ₃ |
| | Х | (снятие подслоя меди) 30 г на л нитроароматического реагента + 120 г на л NaOH при 800С |
| Цинк на стали | Х | Конц. HCl, 16 г на л SbO ₃ или SbCl ₃ |
| | Э | 100 г на л NaOH при 2 А на дм и 20-400С |

Как уже было упомянуто выше, существует несколько общих правил составления композиции раствора. Состав для снятия покрытий включает три основных компонента:

- кислотный или щелочной растворитель, в большинстве случаев обладающий окислительными свойствами, позволяющими ускорить процесс растворения покрытия, не повреждая подложку, а также выполнить пассивацию основной поверхности,
- комплексообразователь, обеспечивающий селективность растворения и растворимость средства, а также продлевающий срок его использования,
- ингибитор, снижающий риск повреждения подложки.

Присутствие всех выше перечисленных компонентов необязательно, грамотно составленный раствор может действовать эффективно и при наличии всего одного из них, т.е. азотной кислоты. Несмотря на тот факт, что науке известно много реагентов, доказавших свою эффективность, в большинстве случаев решающим фактором оказывается стоимость раствора, что сразу же закрывает вопрос о целесообразности использования некоторых из них.

В некоторых случаях при составлении раствора за основу берутся специфические свойства веществ. Так, например, существует мнение, что хромовое покрытие представляет серьезные трудности при снятии, поскольку обеспечиваемая им коррозионная защита – признак пассивности, а не благородности этого металла, в связи с чем для его удаление лучше всего подойдет раствор, действие которого направлено на пассивные пленки. В качестве примера подобного раствора можно привести теплую разбавленную соляную кислоту, при этом при работе с хромом на никеле или стали рекомендуется строго соблюдать время обработки – чрезмерно долгое воздействие соляной кислотой

может вызвать питтинг на стали или повреждение никелевой подложки. В этом случае в качестве ингибитора используются соли сурьмы, которые предотвращают повреждение стали после удаления покрытия. Медные сплавы не подвержены опасности. Альтернативным решением для стали может служить анодное растворение в слабой каустической соли.

Подобное использование анодного тока может считаться перспективным с научной точки зрения, однако на практике оно не очень удобно. Тем не менее, и этот способ имеет право на существование, особенно в целях ускорения процесса растворения. Кроме того, он позволяет отказаться от использования окисляющих добавок и регулировать анодный потенциал для снижения риска воздействия на подложку. При этом необходимо помнить, что это способ требует постоянного контроля. Химическое снятие покрытия, наоборот, может успешно протекать без тщательного контроля, хотя и более медленно, чем электрохимический процесс. Скорость – не самый главный показатель эффективности технологии, а слабый ток часто является надежной гарантией безопасности подложки после частичного удаления покрытия.

Любые изменения процесса следует выполнять с особой осторожностью, поскольку добавление любых реагентов может иметь нежелательный побочный эффект, например, повреждение подложки. Если же Вы уверены, что применяемая добавка не грозит подложке, активаторы можно использовать, особенно для пассивных поверхностей. В обратном случае безопасными являются следующие меры ускорения реакции растворения:

- нагрев до 60-70°C (более высокая температура может негативно сказаться на результате),
- перемешивание; если применяются окислители – следует рассмотреть возможность воздушного или кислородного перемешивания,
- использование анодного тока,
- корректировка уровня pH, особенно в случаях, когда электролит сильно истощен.

Выбор окислителя целиком зависит от его свойств, которые напрямую связаны со стоимостью добавки – чем дороже окислитель, тем сильнее выражены его свойства. Руководствуясь этим нехитрым правилом, не стоит забывать и о таком важном факторе, как соответствие анионов обрабатываемому металлу.

Азотная кислота и перекись водорода – два наиболее распространенных окислителя. Перекись водорода выступает еще и в качестве кислоты и может использоваться для пассивации стали и медных сплавов, однако она вызывает обильное дымовыделение. Тем не менее, это вещество можно добавлять в ограниченных количествах с целью активации в раствор для снятия покрытия, после чего раствор может храниться продолжительное время до следующего использования. Как видно из выше сказанного, для достижения наилучшего результата необходим определенный набор добавок, список которых приведен ниже:

Таблица 2. Окислители, использующиеся в растворах для снятия покрытий

| Неорганические | Органические |
|-----------------------|---------------------|
| Хлорид железа | Нитробензол |
| Сернокислый церий | Нитрохлорбензол |

| | |
|----------------------------------|------------------------|
| Перекись водорода | Нитроанилин |
| Азотная кислота | Нитрофенол |
| Хроматы или дихроматы | Нитрофталеваая кислота |
| Хлорит или перхлорат | |
| Гипохлораты | |
| Бромноватокислые соли или йодаты | |
| Марганцовокислая соль | |

Комплексообразователи, применяющиеся в электролитах при нанесении покрытий, могут быть добавлены и в растворы для их снятия, поскольку в обоих случаях они призваны выполнять одну функцию – способствовать растворению металлического слоя на поверхности изделия (См. Таблицу 3). Как известно, наиболее универсальным из всех комплексообразователей являются цианиды, которые чаще всего добавляют в щелочные растворы с целью обезвреживания. Они также могут быть использованы для снятия Cd, Zn, Cu, Ni, Au и Ag.

Ингибиторы для растворов снятия подбираются в зависимости от металла, подлежащего снятию, и требуемого уровня pH. В связи с этим привести список ингибиторов «общего назначения» довольно сложно. Одна из наиболее распространенных групп веществ, используемых для снятия нескольких металлов, включает силикаты, метасиликаты, фосфаты, фосфонаты, хроматы, сульфиды и бораты. Из органических реагентов следует назвать амины (для работы со сталью) и меркапто-бензотиазол (для обработки меди). Использование некоторых ингибиторов, таких, как соли мышьяка и сурьмы, предназначенных для очистки стали, а теперь еще и хроматы, применяемые ранее для обработки нескольких видов подложки, рекомендуется избегать по соображениям экологической и технической безопасности.

Таблица 3. Наиболее распространенные комплексообразователи

| |
|------------------------------------|
| Цианиды, гидроксилы, аммиак/ амины |
| Пирофосфат |
| Сульфит, триосульфат |
| Карбоновые кислоты |

Растворы для снятия токсичны и агрессивны по своей природе и не могут быть возвращены в производство, как это обычно происходит в случае с растворами промывки и отработанными электролитами. Кроме того, используемые комплексообразователи способствуют ускоренному осаждению металлов из раствора.

В большинстве случаев для обработки этого вида отходов применяют многоступенчатую

систему очистки, в ходе которой кислотные и щелочные стоки цеха перемешиваются и нейтрализуются. Подобная система включает:

- нейтрализацию кислот и щелочей,
- разрушение цианидов с помощью гипохлоридов,
- разложение аминов путем окисления,
- восстановление шестивалентного хрома с помощью кислых солей сернистой кислоты,
- осаждение металлов при pH от 8 до 11 с помощью едкой щелочи.

Извлечение металлов можно поручить специализированной компании, предварительно предоставив ей информацию о химическом составе обезвреживаемого раствора.

За последние годы технология снятия покрытий демонстрировала поразительное постоянство, объясняемое тем, что, несмотря на появление новых материалов (например, органических окислителей), стоимость усовершенствования существующих растворов препятствовала развитию работ в этом направлении. Но с развитием инновационных технологий покрытий в сфере керамических материалов и тугоплавких металлов, нанесенных не электрохимическим способом, потребность в новых технологиях снятия дефектного слоя возросла. В особенности это касается покрытий на основе карбидов, нитридов, боридов, силицидов и т.п.

Среди разработок в этой области следует отметить процесс снятия слоя CrN со стальной подложки перед переточкой. Процесс представляет собой удаление покрытия анодным способом NaOH (100г/л) при 6 В тока и схож с процессом снятия хромовых покрытий. Кроме того, была сделана попытка удаления CrN с титана с помощью щелочи, которая оказалась неудачной, а также – TiN со стали. В последнем случае был использован химический способ обработки с помощью NaOH (80г/л) в присутствии 20г/л H₂O₂, доказавший свою эффективность. Таким образом было установлено, что эффекта, оказываемого на поверхность анодным током, можно добиться с помощью химического окислителя. В случаях, когда перекись водорода оказывается не достаточно стабильной, рекомендуется рассмотреть альтернативные варианты - KMnO₄, например.