

Гальванопластические покрытия на сложнопрофилированных моделях из токопроводящего и токонепроводящего пластика

^{*,**} С. И. Галанин, Т. И. Жирова

*Институт дизайна и технологий Костромского государственного университета, г. Кострома, 156005, Россия, *e-mail: sgalanin@mail.ru; **e-mail: pariisk@yandex.ru*

Поступила 19.12.2019

После доработки 20.01.2020

Принята к публикации 26.01.2020

Исследованы возможности использования композитных токопроводящих и токонепроводящих пластиков для сложнопрофилированных моделей, изготовленных 3D прототипированием, в гальванопластике. Изучена и применена рассеивающая способность электролита по току и по металлу с использованием щелевой ячейки Молера, проведены визуальное обследование образцов, определение веса и толщины осаждаемого металла на различных участках сложнопрофилированной поверхности образцов из токопроводящего и токонепроводящего пластика. Структура токопроводящего пластика должна обеспечивать равномерность электросопротивления материала. Выявлены весогабаритные особенности моделей из токопроводящих пластиков для гальванопластики. Определены оптимальные параметры процесса электрохимического формирования гальванопластических осадков меди из сернокислого электролита. В результате сравнительного анализа выявлены преимущества и недостатки использования моделей из токопроводящего и токонепроводящего пластика. Определены особенности процесса формирования гальванических покрытий в обоих случаях. Показано, что в процессе гальванопластического получения изделий необходимо учитывать высокую адгезию осаждаемого металла к поверхности моделей из токопроводящего пластика.

Ключевые слова: гальванопластика, сложнопрофилированные модели из токопроводящего и токонепроводящего пластика, 3D прототипирование, рассеивающая способность электролита, сернокислый электролит меднения, предварительная металлизация (затяжка) поверхности

УДК 669:673.4:678.5-1

DOI: 10.5281/zenodo.3970459

ВВЕДЕНИЕ

Гальванопластическое изготовление технических и ювелирно-художественных изделий используется достаточно давно и успешно [1–4]. Рядом отечественных и зарубежных авторов проводились серьезные и систематические исследования процесса электроосаждения меди или других металлов, в частности, на полимерные структуры [5–13], а также формирования токопроводящих слоев различной природы перед электроосаждением [14–18]. Однако в последние годы гальванопластика испытывает ренессанс. В определенной степени это связано с появлением новых материалов и технологий для изготовления моделей, на которые производится осаждение толстых металлических осадков. К таковым можно отнести токопроводящие пластики (ТПП) и изготовление 3D моделей [19–22]. ТПП в теории позволяют исключить операцию формирования токопроводящего слоя на поверхности моделей, а технология 3D прототипирования – упростить создание сложнопрофилированных моделей. Однако в открытой печати и в научной литературе отсутствует сколь-нибудь значимая информация по использованию для целей гальванопластики ТПП. Поэтому исследования в данном направлении представляются весьма актуальными. Настоящая

статья посвящена анализу экспериментальной попытки сравнения формирования гальванических медных покрытий на поверхности ТПП и часто используемого для 3D печати ABS токонепроводящего пластика (ТНП).

Наиболее распространено формирование толстых гальванопластических осадков в сернокислом электролите меднения. Этот электролит при целом ряде несомненных достоинств (простота приготовления и эксплуатации, дешевизна, возможность использования высоких плотностей тока и др.) обладает существенным недостатком – относительно невысокой рассеивающей способностью (РС), что затрудняет его применение при изготовлении сложнопрофилированных изделий [23]. Однако РС электролита определяется целым рядом факторов: его составом и концентрацией, температурой, режимами электролиза и др. Поэтому необходимы проведение исследований РС сернокислого электролита меднения при различных режимах и определение оптимальных параметров для гальванопластического формирования осадков.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для формирования гальванопластических покрытий использовался сернокислый электролит меднения следующего состава:

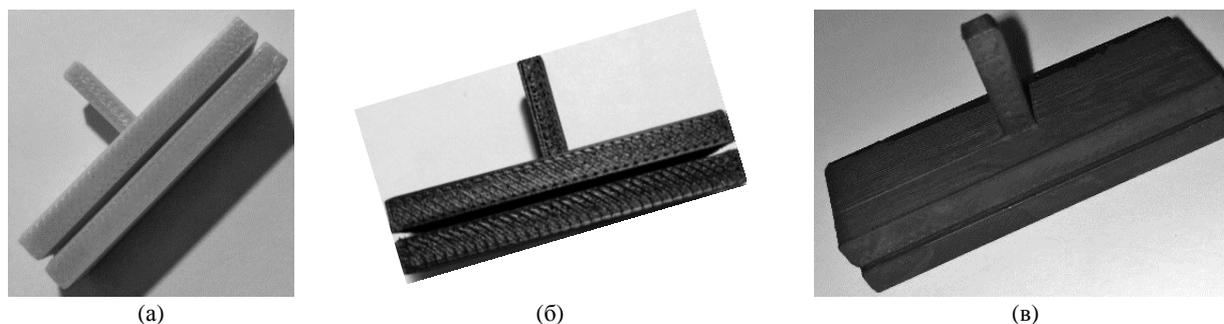


Рис. 1. Экспериментальные образцы из ТНП (а), ТПП (б), из ТНП, покрытого слоем графита (в).

Таблица 1. Размеры и масса образцов

Параметры	Вид пластика		
	ABS, VOLTA	ABS	VOLTA
	Задаваемые значения	Реальные значения	
Длина, мм	50	49,95	49,55
Ширина по краям, мм	15	14,1	
Ширина в середине, мм	15	14,3	14,15
Расстояние между секторами, мм	1,3	1,3	
Высота сектора, мм	5	4,9	4,7
Площадь поверхности, дм ²	0,043	0,041	0,040
Размеры токоподвода, мм	4×4×20	3,9×3,2×20	4,03×4,1×20
Масса, г	–	4,614	4,9226
Масса с графитом, г	–	4,72	–

сульфат меди $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ – 180–220 г/л, кислота серная концентрированная H_2SO_4 – 40–60 г/л. Для приготовления электролита применялись химические реактивы марки Ч и ХЧ и дистиллированная вода.

На первом этапе исследовалась РС электролита по металлу PC_M и по току PC_T с помощью щелевой ячейки Молера по стандартной методике.

На втором этапе с учетом рекомендаций по РС электролита исследовались особенности формирования гальванопластических осадков на сложнопрофилированных образцах. Использовались два образца: один – из ТНП ABS Bestfilament (рис. 1а) (салатового цвета), второй – из ТПП VOLTA FILAMENT ARNO (рис. 1б) (черного цвета).

Ранее проведенные сравнительные испытания двух ТПП – Conductive ABS-пластика U3 Print с примесями из углеродного волокна и электропроводящих компонентов и VOLTA FILAMENT TARNO показали, что только второй пластик характеризуется равномерностью электросопротивления во всех направлениях. Поэтому он и был выбран в качестве материала для образцов.

Форма образцов позволяет сравнить динамику формирования покрытия на поверхности токопроводящего и обычного пластика, покрытого слоем токопроводящего графита (рис. 1в), а также в труднодоступных и разноудаленных от

анода участках поверхности. Образцы состоят из двух секторов в виде прямоугольных пластин, соединенных между собой двумя перемычками. Зазор между пластинами 1 мм. Образцы выращены на 3D принтере PP3DP UP-mini с толщиной слоя 0,3 мм. Поверхность образцов покрыта регулярными бороздками, возникающими в результате 3D печати. Размеры образцов приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что у обоих пластиков присутствует усадка, более выраженная у ТПП. Также у ТПП наблюдается деформация формы образца: верхняя поверхность при печати изогнулась дугой. Возможно, эта особенность объясняется значительной плотностью ТПП. Поэтому можно предположить, что для крупногабаритных изделий данный пластик надо использовать с осторожностью, учитывая возможные значительные искажения формы при 3D печати.

Образцы при нанесении покрытий помещались в ванну одновременно, располагались горизонтально, короткой стороной к одиночному пластинчатому аноду из рекристаллизованной меди марки М1.

Образцы обезжировались в спирте. Поверхность ABS пластика покрывалась графитом в два слоя с помощью специального спрея «Graphit 33» серо-черного цвета для создания токопроводящего слоя (рис. 1в). Размер графита

товых частиц 1–10 мкм. Время высыхания лака при 20°C до 20 мин. Удельное поверхностное сопротивление графитового слоя 1000–2000 Ом. Рабочая температура графитовой пленки до 300°C. Далее одна из боковых сторон образца покрывалась цапонлаком для упрощения измерения толщины покрытия. Образцы взвешивались на аналитических весах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты эксперимента по РС электролита представлены на рис. 2.

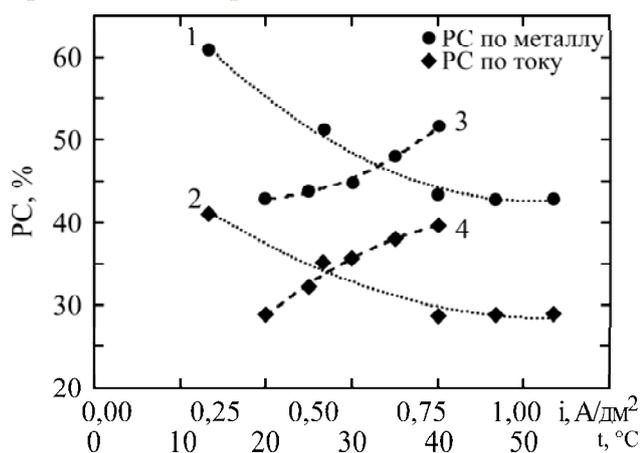


Рис. 2. Зависимость рассеивающей способности электролита по току и по металлу от плотности тока (зависимости 1, 2) и от температуры (зависимости 3, 4).

Экспериментальные данные свидетельствуют, что РС сернокислого электролита меднения по металлу и по току увеличивается с ростом температуры электролита и уменьшением плотности тока. Дальнейшее повышение температуры приводит к укрупнению зерна и снижению качества осадков.

Первичную «затяжку» поверхности металлическим покрытием рекомендуется проводить на минимальных плотностях тока. Поэтому использовался следующий режим осаждения: плотность тока $i = 0,05–0,35$ А/дм², температура электролита $t = 40^\circ\text{C}$.

На рис. 3 и 4 показан процесс «затяжки» поверхности и его результат.

Эксперимент продемонстрировал, что на поверхности ТПП наравне с графитизированной поверхностью ТНП возможно формирование гальванопластического покрытия. Но сам процесс и характер покрытия имеют особенности. Первичная металлизация, так называемая «затяжка» графитизированной поверхности ТНП, начинается от точки токоподвода, происходит в виде увеличивающегося в размерах пятна, постепенно покрывающего всю поверхность модели. На поверхности токопроводящего пластика, помимо аналогичного покрытия от

точки токоподвода, появляются зерна меди или локальные очаги покрытия по поверхности всей модели. В первую очередь эти очаги появляются на ближнем к аноду торце верхнего сектора и на его нижней поверхности.

Скорее всего это связано с тем, что в отличие от ТНП, который проводит ток только по поверхности, на которую нанесен слой графита, ТПП проводит ток по объему. Это позволяет металлическому покрытию формироваться по всей поверхности образца.

Интересен факт, что на участке поверхности образца из ТПП, покрытой лаком (рис. 3з), осаждалось значительное количество металла. Это объясняется контактом токоподводов через объем образца и поры в слое лака с электролитом. На поверхности ТНП такой эффект отсутствует. Поэтому при использовании ТПП в случае необходимости маскирования части поверхности необходима высокая сплошность защитного покрытия.

Структура гальванопластических покрытий на образцах отличается друг от друга. У ТНП в начале процесса формирования осадков образуется тонкий сплошной слой металла, повторяющий фактуру поверхности модели. При этом область осажденного металла имеет четкие границы. На поверхности ТПП в начале процесса также образуется тонкий слой металла, повторяющий фактуру поверхности модели. Но при этом покрытая металлом область состоит из множества перекрывающихся точек и не имеет четких границ. А на не затянутых металлом поверхностях расположено большое количество уже сформированных зерен меди.

В дальнейшем процессе нарастания слоя металла картина меняется. У графитизированного ТНП с увеличением слоя осаждаемого металла теряется начальная фактура поверхности. Она сглаживается, а на углах образца наблюдается более быстрый рост покрытия из-за краевого эффекта. У ТПП с увеличением толщины слоя осаждаемого металла одиночные зерна увеличиваются в размере (их видно невооруженным глазом), поверхность становится крупнозернистой. Границы покрытия обретают четкость. Есть участки, непокрытые металлом. Краевой эффект есть, но не такой ярко выраженный, как на ТНП.

После осаждения перемычки между секциями были деструктурированы с целью оценки качества гальванопокрытия на внутренних труднодоступных поверхностях обеих секций. При визуальном осмотре характер покрытия на обоих образцах значительно отличается. Внутренние поверхности образца из ТНП покрыты не полностью, преимущественно у

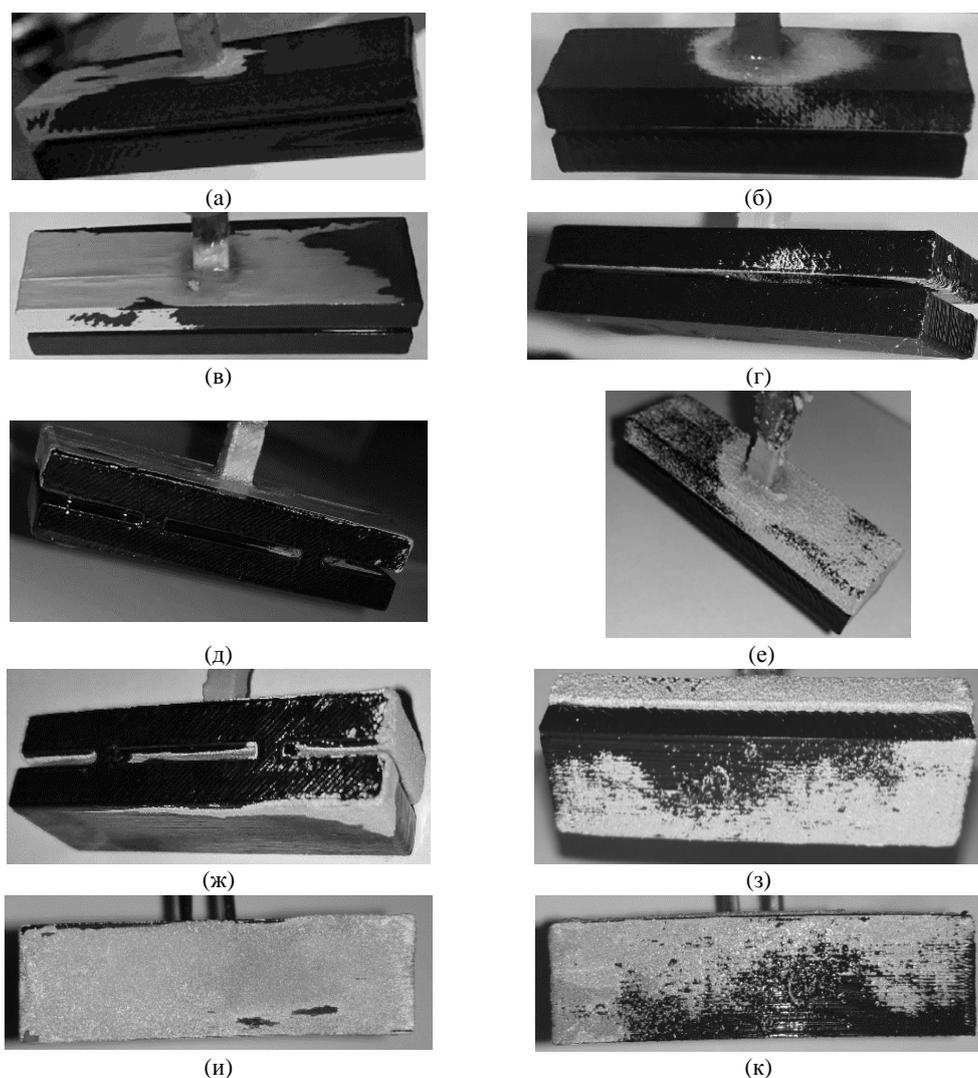


Рис. 3. «Затяжка» поверхности ABS пластика (а), (в), (д), (ж), (и) и пластика VOLTA (б), (г), (е), (з), (к) гальванически осажденной медью при следующих режимах: (а) – $i = 0,1 \text{ А/дм}^2$, $q = 792 \text{ Кл}$; (б) – $0,05 \text{ А/дм}^2$, 1500 Кл ; (в) – $0,1 \text{ А/дм}^2$, 1500 Кл ; (г) – $0,05 \text{ А/дм}^2$, 1500 Кл ; (д) – $0,35 \text{ А/дм}^2$, 5000 Кл ; (е) – $0,075 \text{ А/дм}^2$, 5000 Кл ; (ж), (и) – $0,35 \text{ А/дм}^2$, 9000 Кл ; (з), (к) – $0,1 \text{ А/дм}^2$, 9000 Кл ; (и), (к) – нижние стороны нижних секций.

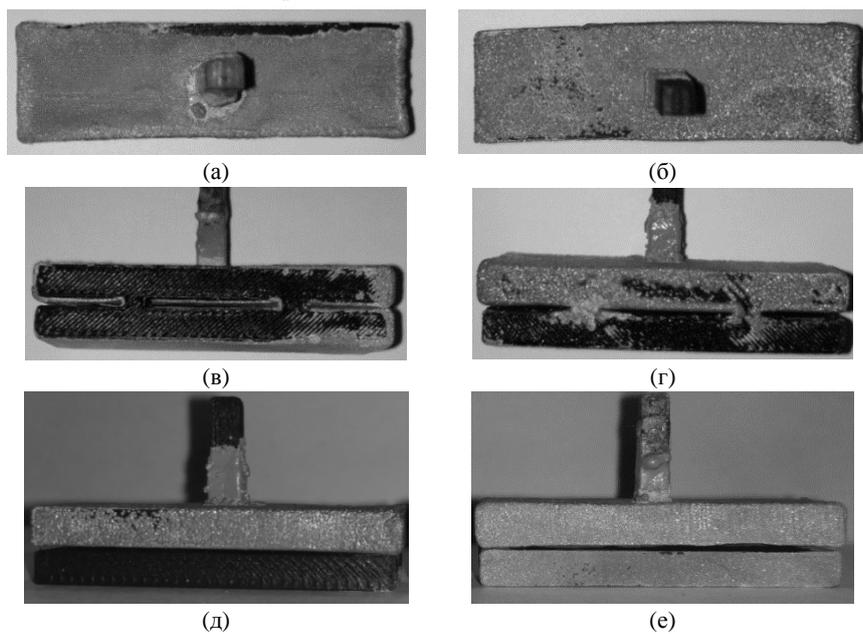


Рис. 4. Результат «затяжки» поверхности ABS пластика (а), (в), (д) и пластика VOLTA (б), (г), (е) гальванически осажденной медью в результате пропускания $q = 16000 \text{ Кл}$: (а), (б) – вид образцов сверху; (в), (г), (д), (е) – вид образцов с боковых сторон; (в), (г) – поверхности, покрытые цапонлаком.

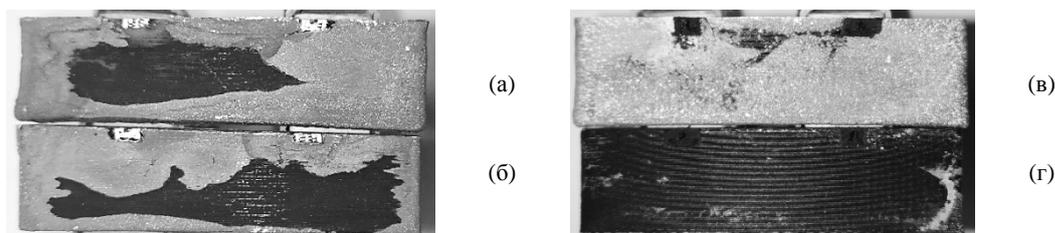


Рис. 5. Внутренние поверхности образца из ABS пластика (а), (б) и пластика VOLTA (в), (г): (а), (в) – нижняя верхней секции; (б), (г) – верхняя нижней секции.

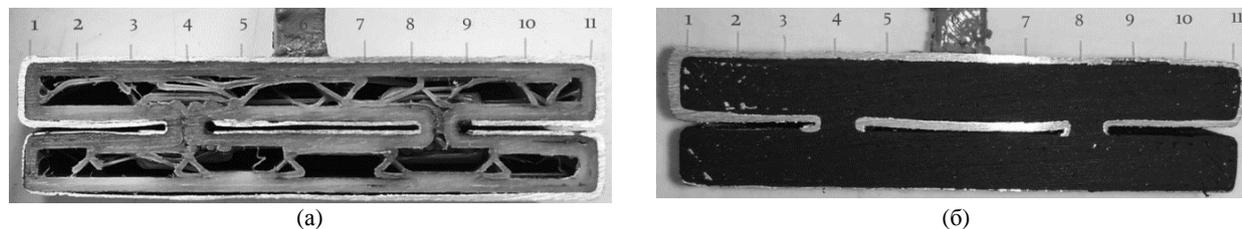


Рис. 6. Разрезанный образец из ABS пластика (а) и пластика VOLTA (б).

краев плоскости (рис. 5а,б). У ТПП поверхность верхней секции покрыта металлом полностью, а на нижней секции покрытие практически отсутствует (рис. 5в,г).

Сформированное покрытие имеет низкую адгезию к поверхности ТНП из-за токопроводящего слоя графита, который одновременно является и разделительным слоем. Металлическое покрытие ТПП имеет сильную адгезию к поверхности. Даже при значительной механической деформации ТПП металл деформируется вместе с ним. Данное свойство очень полезно для гальваностегии, когда надо получить качественное токопроводящее покрытие. В случае же гальванопластики отделение наращенного гальванопластического слоя металла механически становится невозможным – модель при необходимости надо будет выжигать или растворять химически. Однако в связи с небольшим удельным весом пластика при изготовлении объемных ювелирно-художественных изделий пластиковую модель целесообразно оставлять внутри сформированного изделия с целью увеличения ее жесткости и прочности.

Образцы были разрезаны с целью измерения толщины покрытия на различных участках поверхности. На каждой плоскости образцов выбиралось 11 контрольных точек, расположенных на одной линии, на которых измерялась толщина гальванопластического слоя металла (рис. 6).

На рис. 7 приведены диаграммы толщины осажденного металла на разных плоскостях образцов из ТНП и ТПП.

Отмечены следующие особенности. Когда расстояние от токоподвода к точке поверхности ТПП, на которой проводится осаждение, небольшое, то осаждение металла происходит с

большой интенсивностью, чем на ТНП. Это может свидетельствовать о том, что ТПП обладает относительно высоким сопротивлением, поэтому большое расстояние внутри пластика приводит к формированию незначительного электрохимического потенциала на удаленных от токоподвода точках поверхности. Сопротивление графитизированного токопроводящего слоя становится меньше по сравнению с сопротивлением объема ТПП, и осаждение металла на поверхности ТНП становится интенсивнее. Это и объясняет факт большей толщины осажденного на удаленных от токоподвода участках образца из ТНП по сравнению с ТПП.

На ТПП покрытие неравномерно по толщине, при визуальном осмотре видны непокрытые участки. Большая масса покрытия сконцентрировалась на верхней секции, в том числе и на ее нижней поверхности. За счет того, что ток ТПП проводит и по поверхности, и по объему, покрытие образца началось в нескольких местах одновременно, в том числе в труднодоступных, что является явным преимуществом. Но по этой причине поверхность покрытия стала неоднородной. Перемычки между секциями образцов имеют малую площадь поперечного сечения. За счет меньшего удельного сопротивления образец из ТНП почти весь металлизировался, а на ТПП покрытие образовалось преимущественно на поверхности верхней секции.

Вывод – массивные изделия из токопроводящего пластика делать не целесообразно. Его значительное внутреннее сопротивление будет влиять на интенсивность гальванического осаждения и толщину покрытия. Снизить это негативное влияние возможно организацией токоподвода в нескольких точках модели.

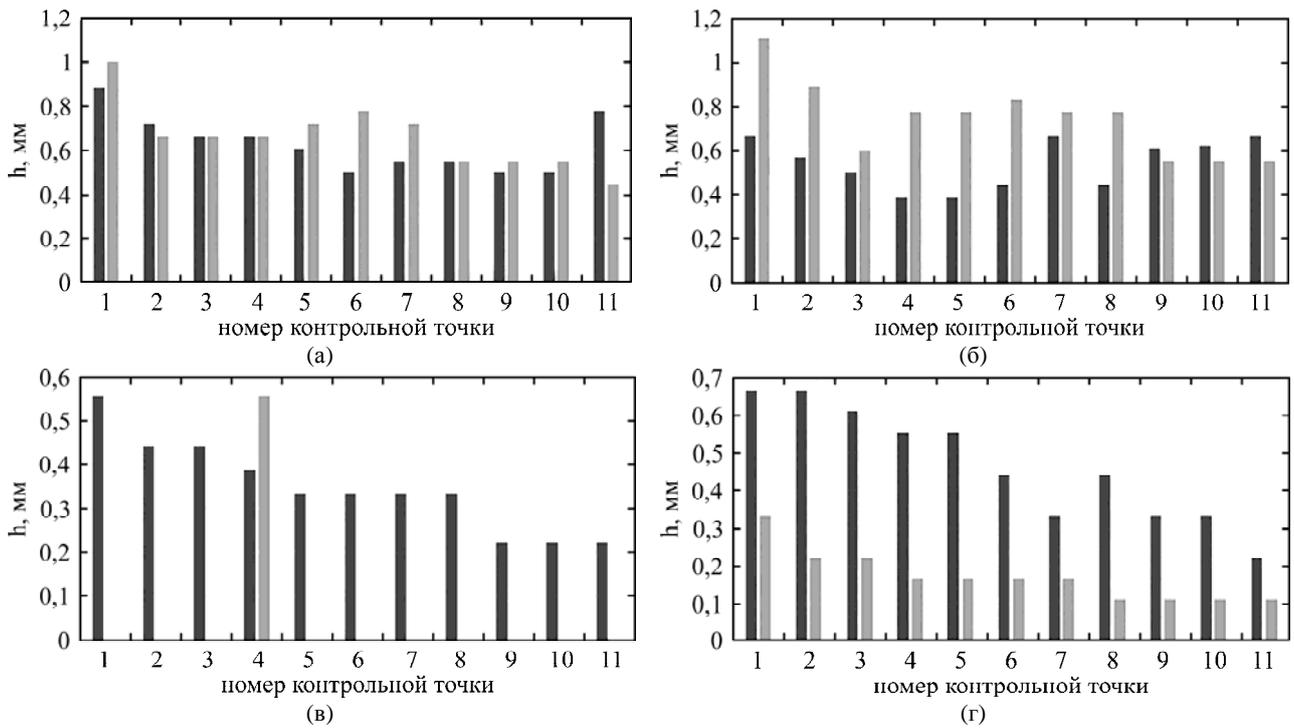


Рис. 7. Толщина покрытия h :
 (а) – на верхней плоскости верхней секции; (б) – на нижней плоскости верхней секции;
 (в) – на верхней плоскости нижней секции; (г) – на нижней плоскости нижней секции;
 ■ – образец из ABS пластика; ■ – образец из пластика VOLTA.

Таблица 2. Толщина осажденного металла на торцах образцов из ТНП и ТПП

Вид пластика	Верхняя секция	Нижняя секция	Верхняя секция	Нижняя секция
	Ближний к аноду		Дальний от анода	
ТНП	0,875	0,6875	0,571	0,25
ТПП	1,222	0	0,444	0

Это свойство частично объясняет и отсутствие металла на верхней стороне нижней пластины токопроводящего пластика. Аддитивное влияние двух эффектов: первого – низкого потенциала поверхности из-за большого расстояния от токоподвода, второго – затрудненного массопереноса ионов разряжающегося металла из-за ослабленных линий электрического поля в узкой щели.

На рис. 7г на поверхности обоих пластиков и на рис. 7в на поверхности ТНП толщина покрытия линейно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности анода. Такое распределение металла по поверхности достаточно обычно и объясняется удлинением линий электрического поля при удалении от анода.

На рис. 7в локальное осаждение металла на поверхности ТПП пластика объясняется близостью токопроводящей перемычки.

На рис. 7а,б утолщение покрытия на средних секциях ТПП объясняется близостью токоподвода. Утолщение металла на ТНП пластике – краевой эффект, который не работает на ТПП из-за большого расстояния поверхности от точки токоподвода по объему образца.

На рис. 7б распределение металла на поверхности ТНП в основном совпадает с распределением линий электрического поля в узкой щели. Утолщение покрытия в точке 7 можно объяснить утолщением токопроводящего графитового слоя в этой точке из-за сложности его нанесения спреем в узкой щели.

В среднем гальванопластическое покрытие на ТНП более равномерно, чем на ТПП. Начинаясь от точки токоподвода, оно постепенно покрывало всю поверхность образца. Непокрытыми остались области на труднодоступных внутренних плоскостях, что объясняется невысокой рассеивающей и кроющей способностью сернокислого электролита меднения.

В табл. 2 представлена средняя толщина металлического покрытия на торцах образцов из ТНП и ТПП. Толщина покрытия на ближайших к аноду торцах значительно превышает таковую на дальних, что объясняется низкой $R_{СМ}$ и $R_{СТ}$ использованного электролита и значительной разницей в расстоянии от ближайшего до дальнего торца образцов. На нижней секции покрытие отсутствует как на торцах, так и на

верхней поверхности нижней пластины из-за значительного объемного сопротивления ТПП.

ВЫВОДЫ И РЕКОМЕНДАЦИИ

1. Возможно использование токопроводящего пластика в качестве материала для изготовления моделей для гальванопластики, что расширяет область использования композитных полимерных материалов. Структура токопроводящего пластика должна обеспечивать равномерность электро-сопротивления материала во всех направлениях.

2. Для крупногабаритных изделий токопроводящий пластик необходимо использовать с осторожностью, учитывая возможные значительные искажения формы при 3D печати.

3. Массивные модели из токопроводящего пластика делать нецелесообразно. Значительное внутреннее сопротивление ТПП будет влиять на интенсивность гальванического осаждения и толщину покрытия. Снизить это негативное влияние возможно организацией токоподвода в нескольких точках модели.

4. Формирующиеся в результате 3D выращивания на поверхности модели борозды требуют дополнительного выглаживания с помощью термоинструмента перед нанесением покрытия.

5. В результате сравнительного анализа выявлены достоинства и недостатки использования токопроводящего и токопроводящего пластика для гальванопластических моделей. Определены особенности процесса формирования гальванических покрытий в обоих случаях. В процессе гальванопластического получения изделий необходимо учитывать высокую адгезию осажденного металла к поверхности моделей из токопроводящего пластика.

ЛИТЕРАТУРА

1. Будрейко Е.Н. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2017, (1), 8–15.
2. Груздева Е.Н. *Природа*. 2018, (11), 76–84.
3. Галанин С.И., Арнольди Н.М., Зезин Р.Б. *Технология ювелирного производства*. М.: СПМ-Индустрия, 2017. 511 с.
4. Галанин С.И., Груздева Л.А. *Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Научные исследования и разработки в области дизайна и технологий»*. г. Кострома, 4 апреля 2019 г., Кострома: Изд-во Костром. гос. ун-та, 2019. с. 94–97.
5. Драгунский А.В., Дударев В.И. *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2015, (1), 55–59.
6. Fleury Vincent, Watters Wesley A., Allam Levy, Devers Thierry. *Nature*. 2002, **416**, 716–719.

7. Mc Caskie John E., Tsiamis Chris. *Metal plating on plastics*. U.S. Patent, 4,520,046, issued 1985.
8. Севрюкова Л.М., Суздаев В.И., Филиппов Д.Л. *Способ изготовления сверхпроводящего резонатора*. РФ пат. 2231235, 2004. Бюл. № 5. 3 с.
9. Ван дер Пас Ф., Рассмуссен Я. *Технологии в электронной промышленности*. 2010, (4), 16–19.
10. Seung-Lin Lim, Jaechon Kim, Jongdeok Park, Sohee Kim et al. *J Electrochem Sci Technol*. 2016, **7**(2), 132–138.
11. Zhu Q.S., Toda A., Zhang Y., Itoh T., et al. *Int J Electrochemical Science*. 2013, **8**, 10568–10577.
12. Березин Н.Б., Гудин Н.В., Филиппова А.Г. и др. *Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений*. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2006. 276 с.
13. Henzirohs Christophe, Plankert Guido. *Method of obtaining a yellow gold alloy deposition by galvanoplasty without using toxic materials*. U.S. Patent, 20, 180, 171, 499, issued 2018.
14. Рензьяев А.Ю., Кругликов С.С., Некрасова Н.Е., Левин Г.Г. *Успехи в химии и химической технологии*. 2016, **30**(1), 74–75.
15. Laux Rudolf. *Electroplating of nonconductive surfaces*. U.S. Patent, 2, 243, 429, issued 1941.
16. Нагирный В.М., Исаенков Е.В., Говорова И.А. *Способ получения электропроводного слоя на поверхности неметаллических матриц для гальванопластики*. РФ пат. 1791473, 1993. Бюл. № 4. 3 с.
17. Ившин Я.В., Джанбекова Л.Р., Войцеховская Р.Н. *Вестник Казанского технологического университета*. 2014, **17**(7), 303–305.
18. Борисова Н.В., Распопова Г.А., Попова С.С. и др. *Способ меднения композиционных полимерных материалов на основе углеродных волокон*. РФ пат. 2328551, 2008. Бюл. № 19. 9 с.
19. Yfantis D.K., Kakos S.I., Lamprakopoulos S., Depountis S. *Proceedings of the 5th WSEAS International Conference on Environment, Ecosystems and Development*. Venice, Italy, November 20–22. 2006. P. 190–194.
20. De Leeuw D.M., Kraakman A.Q., Bongaerts P.F.G., Mutsaerts C.M.J., et al. *Synth Met*. 1994, **66**, 263–273.
21. Галанин С.И., Жирова Т.И. *Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Научные исследования и разработки в области дизайна и технологий»*. г. Кострома, 4 апреля 2019 г., Кострома: Изд-во Костром. гос. ун-та, 2019. С. 91–93.
22. Саломатников М.С., Любимов В.В. *Известия ТулГУ. Технические науки*. 2013, (8), 348–355.
23. Галанин С.И., Висковатый И.С., Колупаев К.Н. *Технологии и качество*. 2017, (1), 25–31.

Summary

The purpose of the work was to study a possibility of using composite conductive plastics in the manufacture of complex profiles made by 3D prototyping for models in electroforming. An investigation was made of the dissipating ability of the electrolyte by current and by metal using a Mohler slot cell, a visual study of the samples, determination of the weight and thickness of the deposited metal in various parts of the difficult profiled surface of samples of both conductive and non-conductive plastics. A possibility of manufacturing difficult profiled models for electroforming from both conductive and non-conductive plastics by 3D prototyping is shown. The structure of the conductive plastic should ensure uniformity of the electrical resistance of the material in all directions. The weight and size features of models of conductive plastics for electroplating are revealed.

The optimal parameters of the process of electrochemical formation of galvanoplastic copper deposits from a sulfate electrolyte are determined. As a result of the comparative analysis, the advantages and disadvantages of using models of both conductive and non-conductive plastics are revealed. The features of the process of the formation of galvanic coatings in both cases are determined. It is shown that in the process of electroforming, it is necessary to take into account a high adhesion of the deposited metal to the surface of models of conductive plastic.

Keywords: electroforming, difficult profiled models from conductive and nonconductive plastics, 3D prototyping, dissipating ability of electrolyte, copper sulfate electrolyte, preliminary metallization (covering) of the surface