

УДК 621.794.61:621.357.8(035)

Т.И. Девяткина, Т.В. Маркова, В.В. Рогожин, М.Г. Михаленко

**ОСОБЕННОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО МЕДНЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева

Разработана технология нанесения медного гальванического покрытия на анодированные алюминиевые сплавы. Установлено, что процесс катодного восстановления меди на анодированной поверхности протекает с высокой катодной поляризацией, локально и для прокрытия всей поверхности требуется значительное время. Предложены пути интенсификации данного процесса. Покрытие, полученное по данной технологии, обладает высокой адгезией к поверхности деталей без дополнительной термообработки.

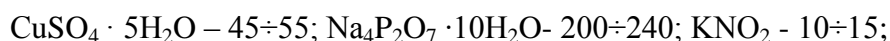
*Ключевые слова:* медное гальваническое покрытие, катодная поляризация, адгезия покрытия с основой, качество покрытия, электролиты меднения.

Алюминиевые сплавы являются основным конструкционным материалом в авиации, автомобилестроении, электротехнической промышленности. Сейчас наблюдается тенденция к расширению области применения их и в других отраслях: жилищном строительстве, приборостроении, в производстве наземного транспорта и др. Этому способствует нанесение на алюминиевые изделия различных гальванических покрытий. Наиболее часто применяется процесс осаждения медного покрытия. Медь является относительно недорогим металлом, и благодаря ее физико-химическим свойствам медные покрытия могут применяться для различных целей.

Однако существуют специфические трудности нанесения гальванических покрытий на алюминий и его сплавы, связанные с наличием на их поверхности естественной оксидной пленки, препятствующей прочному сцеплению между основой и покрытием. Кроме того, сильно электроотрицательный потенциал алюминия (в особенности, после удаления с него оксидной пленки) приводит к контактному выделению металлов с более положительной величиной потенциала до начала прохождения тока через раствор электролита, что также ухудшает сцепление между покрытием и основой.

Преодоление указанных трудностей достигается специальными методами подготовки поверхности покрываемых изделий, обеспечивающих достаточно высокую адгезию покрытия с основой. Наиболее эффективным методом подготовки поверхности является анодирование. В работе [1] показано, что с целью получения качественного медного покрытия на алюминиевых сплавах с высокой адгезией и заданными функциональными свойствами подготовку поверхности алюминиевых изделий рекомендуется проводить в смеси кислот (серной и ортофосфорной).

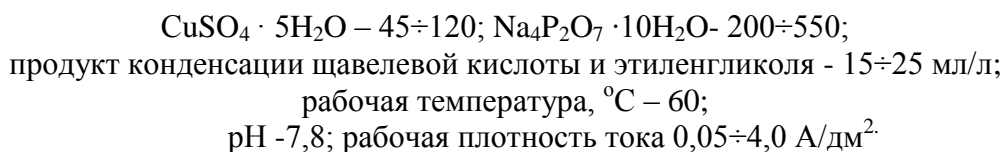
Согласно [2] последующее меднение рекомендуется проводить в пирофосфатных электролитах. Известен способ нанесения медного гальванического покрытия на алюминий и его сплавы без анодирования из электролита, имеющего следующий состав (г/л):



рабочая температура, °С - 55 ÷ 65.

Данный способ отличается тем, что предварительно проводят выдержку деталей в данном электролите в течение 1-3 мин, на первой стадии электролиза слой меди наносят при плотности тока 0,2-0,4 А/дм<sup>2</sup>, а на второй стадии при плотности тока 0,3-1 А/дм<sup>2</sup> [3]. Применение данного метода не представляется возможным, так как отсутствуют данные об адгезии медного покрытия с основой детали и о прокрытии всей поверхности, кроме того, его применение в производстве сопряжено со значительными техническими трудностями.

Известен электролит [4], позволяющий непосредственно получать медные покрытия на алюминии и его сплавах с меньшей пористостью и обладающие большей прокрываемостью сложнопрофилированных деталей. В своем составе он содержит (г/л):



Однако такой электролит достаточно сложен в приготовлении, требует точного поддержания pH раствора и температуры, а также не приводятся сведения об адгезии покрытия с поверхностью деталей.

Однако все щелочные электролиты, к которым относятся и пирофосфатные, несмотря на хорошее качество получаемых медных покрытий, обладают существенным недостатком – многокомпонентность и, соответственно, большей стоимостью процесса. Кроме того, щелочные электролиты имеют сравнительно низкие катодные выходы по току по сравнению с кислыми электролитами. Это приводит к значительному увеличению времени осаждения медного покрытия на деталь. Наряду с этим, в данных электролитах в значительной мере анодированный алюминий и его сплавы подвергаются существенному коррозионному растворению.

Среди кислых электролитов (сернокислые, борфтористоводородные, кремнефтористоводородные) наиболее широкое распространение получили сернокислые электролиты, отличающиеся простотой состава, устойчивостью и высоким выходом по току (до 100%). Недостатком этих электролитов является невозможность непосредственного покрытия деталей из стали, алюминия, цинка вследствие контактного выделения меди, имеющей плохое сцепление с основным металлом [5]. В простейшем своем виде он состоит всего из двух компонентов. Для него приняты следующие состав (г/л) и режим осаждения:



рабочая температура,  $^\circ\text{C}$  – 15÷25; плотность тока  $j_k$ , А/дм<sup>2</sup> – 1÷2; выход по току  $\eta_k$ , % – 95÷98.

При перемешивании электролита сжатым воздухом или его циркуляции с непрерывным фильтрованием катодную плотность тока можно повысить до 6÷8 А/дм<sup>2</sup>. Наличие серной кислоты и спирта в этом электролите имеет весьма важное значение для нормального ведения процесса электролиза. Они предотвращают гидролиз медных закисных солей, снижая омическое сопротивление электролита. Наличие кислоты в электролите уменьшает активную концентрацию ионов меди, что способствует мелкозернистости покрытия и дает возможность применять высокие плотности тока. К достоинствам этого электролита можно отнести и простоту анализа его состава. Главными недостатками других электролитов являются многокомпонентность и достаточно высокая стоимость.

Анализируя изложенное, делаем вывод, что для нанесения медного покрытия целесообразно использовать стандартный сернокислый электролит меднения. Покрытия, полученные из этого электролита, обладают следующими достоинствами: высокая прочность, высокая твердость, низкое электрическое сопротивление, низкие внутренние напряжения, хороший блеск, высокая термочувствительность [6].

Установлено, что качество гальванопокрытия, в частности его адгезия с основой детали, зависит от предварительной подготовки поверхности основы. Ранее было выявлено [1], что оптимальной подготовкой поверхности является процесс анодирования алюминия и его сплавов в смеси ортофосфорной и серной кислот, позволяющий получить пористую плёнку необходимой толщины. После тщательной промывки образцы подвергались меднению в стандартном сернокислом электролите. Первые слои осаждающегося металла имеют темный и даже чёрный цвет. Это объясняется тем, что в порах пленки осаждаются тонкодисперсные волокна, которые далее срастаются между собой, перебрасывая мостки через плёнку. То об-

стоятельность, что сама плёнка прочно сцеплена с основой, также обеспечивает прочное сцепление гальванического покрытия [2].

При нанесении медного покрытия были получены следующие результаты (табл. 1).

Таблица 1

## Визуальная оценка качества медного покрытия

№	Электролит анодирования и режим процесса	Электролит меднения	Режим меднения	Качество покрытия
1	15% $H_2SO_4$ + +15% $H_3PO_4$ $j_a=2$ А/дм <sup>2</sup> , $t$ =комн., $\tau$ =5 мин	сернокислый	$j_k=1.5$ А/дм <sup>2</sup> , $t$ =комн., $\tau$ =27мин	Непокрытия по всей поверхности детали
2		сернокислый	$j_k=0.8$ А/дм <sup>2</sup> , $t$ =комн., $\tau$ =52 мин	Матовое покрытие, частичное непокрытие в труднодоступных местах
3		1. $CuSO_4+HF$ 2.сернокислый	1. $j_k=1.5$ А/дм <sup>2</sup> $t$ =комн., $\tau$ =3мин. 2. $j_k=1.5$ А/дм <sup>2</sup> $t$ =комн., $\tau$ =24 мин	Полублестящее мелкокристаллическое покрытие, непокрытий нет

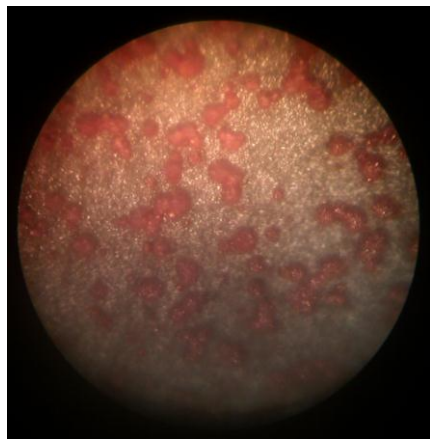
При меднении алюминиевых образцов, анодированных в смеси кислот, была выявлена следующая закономерность. При меднении при  $j_k=1.5$  А/дм<sup>2</sup> были обнаружены участки красного цвета и дендриты на выступах и кромках деталей, что говорит о высокой катодной плотности тока. При снижении ее до  $0.8 \div 1$  А/дм<sup>2</sup> качество покрытия значительно улучшается, однако эти меры приводят к увеличению временных затрат. Применение таких низких рабочих плотностей тока можно объяснить низкой рассеивающей способностью электролита и невысокой пористостью полученной оксидной пленки. На рис. 1 представлены фотографии осадков меди, образовавшихся на поверхности анодной пленки, сформированной в смеси кислот в различное время процесса. Меднение проводилось при комнатной температуре и плотности тока  $0.8$  А/дм<sup>2</sup>.

Для нанесения покрытий требуемой толщины 9 мкм при такой плотности тока необходимое время процесса составляет 52 мин. Столь длительное время связано со значительными затруднениями при осаждении меди на оксидную пленку. Этот процесс характеризуется высокой поляризацией. На катодах с анодносформированными пленками весь процесс восстановления меди можно подразделить на два периода: начальный, когда медь осаждается по поверхности оксид, и основной, когда медь осаждается на образовавшемся слое меди. В начальный момент времени (1÷25 мин) осаждение меди на анодированную поверхность носит локальный характер (протекает только в порах пленки, где толщина оксидного слоя минимальна), и только к 30-й минуте она практически покрыта полностью. Спустя 30÷35 минут начинается второй этап – осаждение меди на медь, которое протекает без особых затруднений. Установлено, что в значительной мере уменьшить время меднения можно нанесением подслоя меди, создающего на поверхности анодированного катода сплошную пленку. Наличие такой пленки позволяет сократить время начального периода осаждения меди.

Известен способ меднения алюминия, позволяющий создать такую пленку. Авторами [7] был предложен модифицированный сернокислый электролит, содержащий в своем составе помимо основных компонентов, фтористый аммоний в количестве 1,2-11 г/л, введение которого предусмотрено непосредственно только в процессе покрытия. Положительный эффект от введения этой добавки заключается в более равномерном покрытии поверхности детали. Такой подслоя можно получить и из электролита, содержащего фтористоводородную кислоту, которая, по нашему мнению, является одновременно и активатором оксидной пленки, при этом данный электролит

имеет более высокую рассеивающую способность (табл. 2). Преимущество этого электролита состоит и в том, что он не требует постоянной корректировки. Такая технология применяется при меднении титана и его сплавов [5]. Состав этого электролита следующий:

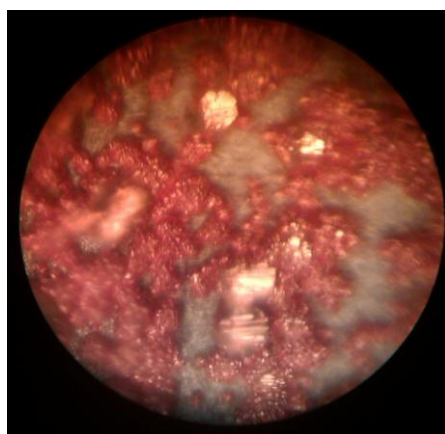
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – 250 г/л;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – 50 г/л; HF – 50 г/л;  $j_k$  –  $1 \div 2$  А/дм<sup>2</sup>;  
 $\tau$  – 2÷3 мин; температура комнатная.



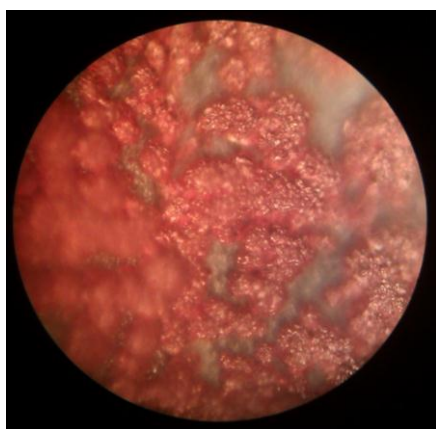
а)



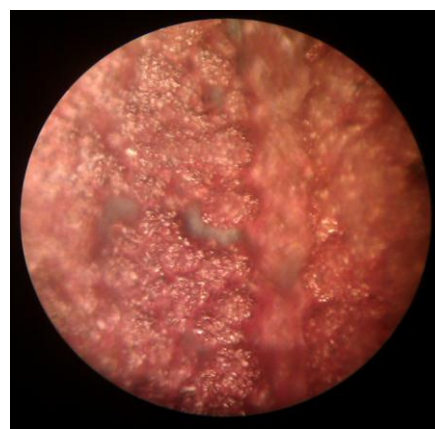
б)



в)



г)



д)

**Рис. 1. Осадки меди, осажденные на оксидной пленке при катодной плотности тока  $0.8\text{А/дм}^2$ , сформированной в смеси кислот при комнатной температуре в различное время:**  
а – 5 мин; б – 13 мин; в – 26 мин; г – 39 мин; д – 52 мин

Однако использование такого стандартного электролита в качестве подслоя привело к тому, что при отжиге алюминиевых деталей в вакуумной печи произошло отслаивание покрытия от основы. Это объясняется высокой концентрацией плавиковой кислоты в электролите и может быть устранено снижением ее до  $10 \div 15$  г/л [8]. Применение данного электролита в качестве подслоя позволило получить равномерное покрытие по всей поверхности детали, так как его рассеивающая способность превышает примерно в три раза РС сернокислого электролита (табл. 2). Как показали исследования, создать сплошную катодную пленку в присутствии плавиковой кислоты можно за 3 мин по сравнению с меднением в стандартном сернокислом электролите (рис. 2).

Таблица 2

## Рассеивающая способность электролитов меднения

Режимы анодной обработки и составы электролитов	Состав электролитов меднения	Катодная плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	РС, %
15%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +15%Н <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> $j_a=2$ А/дм <sup>2</sup> , $t=$ комн., $\tau=5$ мин	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O – 200÷250 г/л; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 50 г/л; HF – 10÷15 г/л;	1.5	19.76
	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O – 200÷250 г/л; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – 50÷70 г/л;	1.5	9.27
	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH – 7÷10 мл/л	1	11.2
		0.75	13.1
		0.5	18

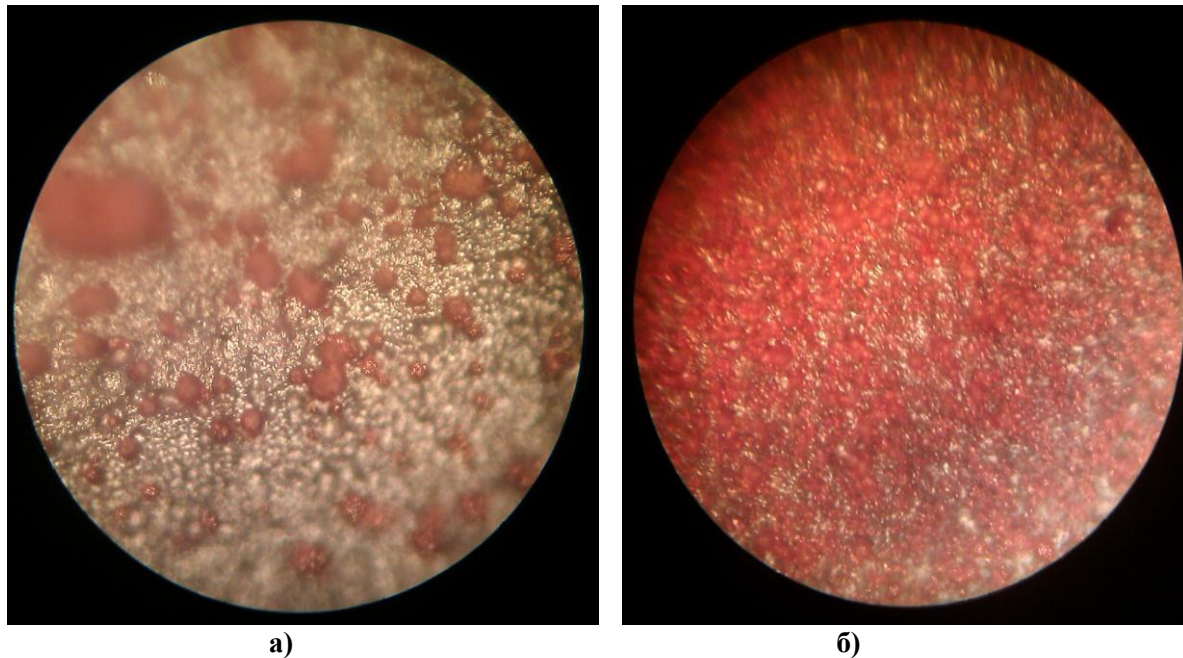
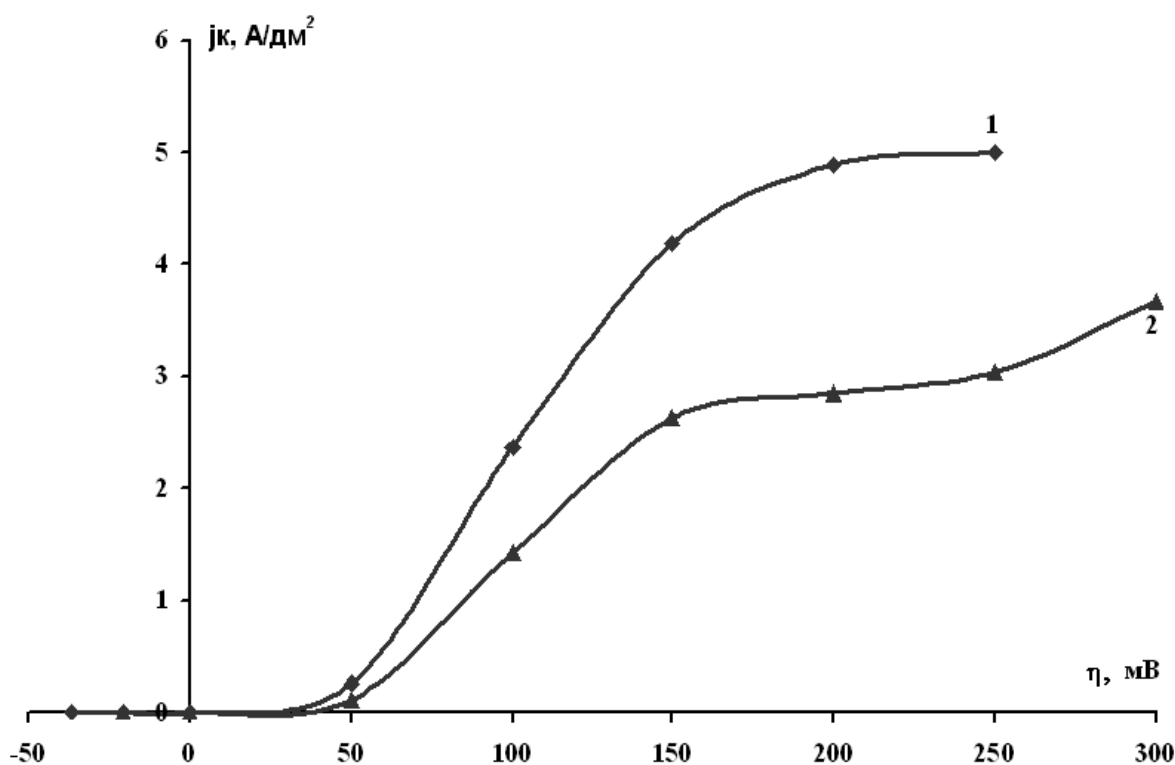


Рис. 2. Осадки меди, полученные в различных электролитах на оксидной пленке, сформированной в смеси кислот за 3 минуты при катодной плотности тока 1,5 А/дм<sup>2</sup>:  
а – сернокислый электролит; б – сернокислый электролит с добавлением HF

Исследование влияния плавиковой кислоты на процесс меднения производилось снятием потенциодинамических кривых. На рис. 3 представлены катодные поляризационные кривые электродов из алюминиевых сплавов, анодированных в смеси кислот и пере-

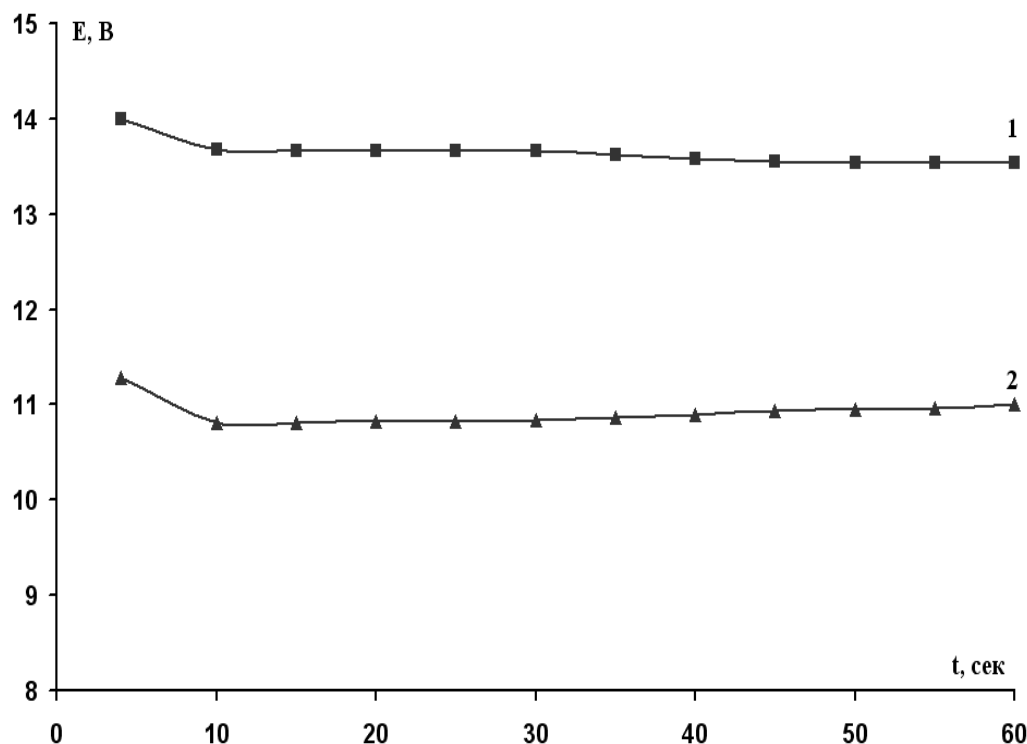
считанные на геометрическую площадь поверхности образцов. Показано, что начальный этап меднения в стандартном сернокислом электролите имеет затруднения, связанные с высоким перенапряжением осаждения меди на данную поверхность. Такой недостаток устраняется в значительной мере при использовании электролита, содержащего плавиковую кислоту. В присутствии плавиковой кислоты в растворе меднения наблюдается быстрый рост тока, что свидетельствует об образовании сплошной катодной пленки на всей поверхности анодированного алюминия. Это предположение согласуется с экспериментальными данными. Очевидно, что низкие плотности тока при меднении анодированного алюминия в сернокислом электролите объясняются затруднением процесса образования центров кристаллизации вследствие плотной оксидной пленки и ее низкой активности. В случае применения HF в электролите меднения количество этих центров значительно возрастает (рис. 2), т.е. образуется сплошная катодная пленка из осажденной меди. По нашему мнению, это связано с равномерным активированием ионами фтора всей поверхности анодированного алюминия.



**Рис. 3. Поляризационные кривые для алюминиевого катода в сернокислом электролите меднения:**

- 1 – сернокислый электролит с добавлением HF;  
2 – стандартный сернокислый электролит

Выявлено (рис. 4), что в начальный момент времени, при погружении оксидированных образцов в стандартный сернокислый электролит, на поверхности деталей наблюдается незначительное снижение потенциала (примерно на 0,5В) вследствие изменения состава пленки из-за контактного обмена. Далее величина потенциала остается почти постоянной. Аналогичная зависимость наблюдается и в электролите с добавкой плавиковой кислоты. Однако в этом случае величина потенциала снижается примерно на 2,5 вольта, что подтверждается образованием сплошной медной пленки на поверхности детали. Использование электролита с добавкой плавиковой кислоты в качестве подслоя оказало положительное влияние на весь процесс меднения. Покрытие, полученное по данной методике, обладает мелкокристаллической структурой, гладкостью и равномерностью.



**Рис. 4. Изменение во времени потенциала алюминиевого катода с анодными пленками при осаждении меди из сернокислого электролита меднения и в электролите с добавкой HF при  $j_k=1,5$  А/дм<sup>2</sup>:**

условия анодной обработки: 15%Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 15%Н<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,  $t=18\div 21$ °С.  $j_a=2$  А/дм<sup>2</sup>,  $\tau=5$  мин

1 – меднение в сернокислом электролите с добавлением HF;

2 – меднение в сернокислом электролите

Полученное по предложенной технологической схеме гальваническое медное покрытие было исследовано на адгезию тремя методами: методом крацевания, методом сеток и отжигом в вакуумной печи при температуре 200<sup>0</sup>С. У всех 15 образцов при этом отслоения покрытий не наблюдалось. Таким образом, использование двухстадийного меднения позволяет получить медное покрытие на алюминиевые детали, имеющее требуемые характеристики при эксплуатации и высокую степень адгезии с поверхностью без дополнительной термообработки, что в значительной мере позволяет сократить время технологического процесса.

#### Библиографический список

1. **Девяткина, Т.И.** Нанесение медного гальванического покрытия на детали из алюминия и его сплавов / Т.И. Девяткина [и др.] // Будущее технической науки: сб. мат. XI Междунар. научно-техн. конф. 2012. С. 297.
2. **Лайнер, В.И.** Гальванические покрытия легких сплавов / В.И. Лайнер. – М.: Металлургиздат, 1959. –138 с.
3. Пат. № 2214483 от 20.07.2003 Способ меднения алюминия / Лукомский Ю.Я., Румянцев Е.М., Зеленько Ю.И., Манукян А.С., Невский О.И., Колодько Г.Н., Грибков М.А.; заявка от 30.01.2002.
4. Заявка № 94027801/02 от 25.07.1994 Электролит для меднения алюминия и его сплавов / Кольчугин А.В., Ополовников В.Р., Прияткин Г.М., Васильев В.В.
5. **Ямпольский, А.М.** Меднение и никелирование. / А.М. Ямпольский.– Л.: Машиностроение, 1977. – 102с.
6. Гальванические покрытия в машиностроении: справочник / под ред. М.А. Шлугера. Т. 1,2. – М.: Машиностроение. 1985. – 246 с.

7. Заявка № 95115302/02 от 27.07.1997 Электролит контактного меднения алюминия / Уварова Г.А., Свечина Н.Н., Цветков В.В.
8. **Попилов, Л.Я.** Советы заводскому технологу / Л.Я. Попилов. – Л.: Лениздат, 1975. – 264 с.

*Дата поступления  
в редакцию 26.04.2013*

**T.I. Devyatkina, T.V. Markova, V.V. Rogozhin, M.G. Mikhalenko**

## **FEATURES OF GALVANIC COPPER PLATING OF ALUMINUM ALLOYS**

Nizhny Novgorod State technical university n.a. R.Y. Alexeev

**Purpose:** Development of applying copper plating on anodized aluminum alloys with a high adhesion.

**Design/methodology/approach:** Processing of aluminum alloys in a mixture of acidity and then copper plating in a sulfuric electrolyte are made.

**Findings:** Found that the process of cathodic recovery copper on anodized surface proceeds with a high cathodic polarization, locally and to cover the entire surface requires a considerable time.

Ways of intensification of the process are proposed.

The coating obtained using this technology has a high adhesion to the surface of parts without further heat treatment.

*Key words:* copper plating, cathodic polarization, adhesion of the covering with base, the quality of covering, copper plating electrolytes.