

Засецкий Иван Владимирович

*студент, Институт Физико-Химических Технологий и Материаловедения,
Нижегородский государственный технический университет*

телекоммуникаций им. Р. Е. Алексеева,

РФ, г. Нижний Новгород

E-mail: zivanzivano@mail.ru

Ивашкин Евгений Геннадьевич

*доцент, канд. техн. наук, Институт Физико-Химических Технологий и
Материаловедения, Нижегородский государственный технический*

университет

РФ, г. Нижний Новгород

E-mail: ieg@nntu.ru

ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ ПЕРЕД НАНЕСЕНИЕМ ГАЛЬВАНОПОКРЫТИЙ

Алюминий это широко распространенный в природе элемент, представляющий из себя серебристого цвета легкий металл, обладающий особыми свойствами. В чистом виде алюминий легко поддается штамповке, литью и физической обработке, однако довольно пластичен. Чтобы устранить этот недостаток и получить из алюминия превосходный конструкционный материал, получивший широкое применение практически во всех сферах промышленности от электротехники, до аэрокосмической промышленности. В подобных отраслях алюминиевые сплавы сталкиваются с агрессивными средами и требуют дополнительной защиты, а также придания им необходимого внешнего вида и функциональных свойств. С чем могут прекрасно справиться гальванические покрытия.

В этой статье будут рассмотрены применяющиеся в промышленности и перспективные методы подготовки поверхности алюминия к нанесению гальванического покрытия.

Ключевые слова: подготовка поверхности, металлизация алюминия, цинкатная обработка, оксидная пленка, комбинированный метод.

Aluminum is a widespread element in nature, which is a silver-colored light metal with special properties. In its pure form, aluminum is easy to stamp, cast and physically process, but it is quite plastic. To eliminate this disadvantage and obtain an excellent structural material from aluminum, which has been widely used in almost all industries from electrical engineering to the aerospace industry. In such industries, aluminum alloys encounter aggressive environments and require additional protection, as well as giving them the necessary appearance and functional properties. What electroplating coatings can perfectly cope with.

In this article, we will consider the methods used in industry and promising methods of preparing the aluminum surface for electroplating.

Keywords: surface preparation, aluminum metallization, zinc treatment, oxide film, combined method.

ВВЕДЕНИЕ

Гальванические покрытия, осаждающиеся на алюминиевые детали, весьма разнообразны, но в основном сводятся к последовательному нанесению слоев меди, никеля и хрома, что позволяет получить защитно-декоративное покрытие. При нанесении сплава олово–висмут с подслоем из никеля или меди может получиться хорошее паяемое покрытие, а в целях повышения электропроводимости деталей — никель, медь, серебро.

Как и при гальваническом покрытии других материалов, алюминий подвергается подготовительным операциям, направленным на устранение поверхностных загрязнений и подготовки поверхности к нанесению гальванопокрытия. Они включают в себя: обезжиривание, травление, активацию и создание адгезионного слоя. Последняя операция применяется исключительно для алюминия, в связи с наличием на его поверхности плотного оксидного слоя, который может помешать хорошей адгезии осаждаемого покрытия, а так же весьма отрицательный потенциал самого металла ($E = -1,662 \text{ В}$).

Цель данной работы: составить обзор и проанализировать уже существующие и ожидающие внедрения методы подготовки алюминия и его сплавов перед нанесением гальванических покрытий.

Объектом исследования является технология подготовки алюминия и его сплавов перед нанесением гальванических покрытий. Предмет исследования состоит в анализе методов и средств реализации объекта исследования.

Материалы и методы исследования

На первом этапе исследования был произведен сбор данных из печатных и электронных источников, на втором этапе – анализ и группировка информации для получения краткой выжимки по существующим методам.

Результаты и обсуждения

В результате исследования были определены следующие варианты создания адгезионного слоя:

1. Контактное осаждение металлов (Zn, Ni, Pd и др.), имеющих менее электроотрицательные потенциалы, чем алюминий и его сплавы:

- цинкатная обработка;
- химическое никелирование;
- палладиевая активация.

2. Нанесение высокопористой анодно-оксидной пленки.

3. Непосредственное нанесение гальванических покрытий на алюминий.

4. Комбинированные способы подготовки поверхности.

6. Электролитическое формирование реакционноспособного подслоя полиамина/полиамида.

Каждый из этих методов основан на создании изолирующего подслоя, на который в дальнейшем и осаждается гальваническое покрытие.

Контактное осаждение металлов.

Контактно-химический метод осаждения металлических покрытий основан на создании гальвано пары между металлом основы и раствором соли

осаждаемого металла. Происходит реакция обмена между более электроотрицательным металлом и солью менее электроотрицательного металла, из-за чего на поверхности образуется тонкое покрытие.

Несмотря на всю свою привлекательность и простоту этого метода, при контактном осаждении металлов покрытия получаются слишком тонкими для проявления защитных и большинства функциональных свойств, а также риском преждевременного растворения в кислых и щелочных электролитах. А также и с минимальной адгезией к поверхности. Тем не менее, если при помощи добавок замедлить осаждение металла и тем самым значительно повысить адгезию, то такое покрытие может служить хорошим подслоем для дальнейшего нанесения на алюминий гальванических покрытий.

Себестоимость данного метода довольно низкая, однако необходимость утилизации и переработки отработанных растворов делает все не таким однозначным.

Цинкатная обработка.

Метод цинкатной обработки сильно напоминает метод контактного осаждения металлов. Главное отличие заключается в том, что цинк в щелочном растворе находится в виде комплексов, которые имеют более электроотрицательный потенциал, который чуть выше потенциала алюминия. Благодаря такой небольшой разнице потенциалов реакция протекает медленно, что и позволяет цинку сформировать лучшую адгезию к поверхности.

Первоначально раствор для цинкатной обработки алюминиевых сплавов представлял из себя раствор хлорида цинка, и гидроксида натрия, как концентрированный, так и разбавленный.

Дальнейшее развитие раствора цинкатной обработке заключалось в добавлении различных веществ, которые способствовали образованию плотного, сплошного, адгезивного и мелкокристаллического слоя, идеально подходящего для нанесения гальванических покрытий. Современные растворы цинкатной обработки несколько варьируются в зависимости от состава алюминиевого сплава и могут содержать Cu , Ni , Fe , нитраты и

комплексобразователи, для получения хорошего подслоя для гальванических покрытий.

У такого метода подготовки поверхности алюминия и его сплавов к нанесению гальванических покрытий имеются как преимущества, так и недостатки. К недостаткам стоит отнести тот факт, что для получения наиболее качественного подслоя для последующей металлизации цинкатную обработку следует провести дважды с промежуточным снятием в азотной кислоте и температурную (90°) постобработку. Травление в азотной кислоте не является обязательной операцией, поскольку современные растворы более не требуют двукратной обработки.

К безусловным плюсам цинкатной обработки можно отнести постепенную диффузию атомов цинка в тело детали, что со временем только повышает адгезию последующих слоёв.

Метод цинкатной обработки дешев и прост. Отработанные растворы относительно легко утилизируются, что делает себестоимость покрытия достаточно низкой.

Химическое никелирование

Нанесение никелевого покрытия на алюминиевую основу протекает как по контактному, так и по химическому механизму. После реакции по обменному механизму, когда на поверхности образуется тонкий слой никеля, начинает реализовываться химический механизм. Присутствующая в растворе соль никеля реагирует с восстановителем и продолжает наращивать толщину никелевого покрытия.

При таком процессе возможно получение сплавов Ni-фосфор и Ni-бор, которые, в зависимости от концентрации неметалла обладают различными свойствами.

Как и для всех методов химической металлизации себестоимость процесса достаточно высока в связи с частой заменой и утилизацией отработанных растворов.

Палладиевая активация

Метод активации поверхности непроводящих материалов под названием палладиевая активация может быть применен и здесь. Этот метод заключается в создании множества центров кристаллизации из благородного металла, которые катализируют химическую металлизацию.

Палладиевая активация состоит из двух этапов:

1. Погружение детали в раствор солей олова. Смысл данного этапа в том, чтобы поверхность детали покрылась труднорастворимыми солями олова.

2. Погружение деталей в раствор соли палладия. На данном этапе соли олова реагируют с солями палладия и образуется множество активных палладиевых центров.

Альтернативами использования дорогого палладия является использование каталитических наночастиц серебра, меди и никеля, использование фотокаталитических комплексов, которые разлагаются под действием определенной длины волны, а так же восстановительных полимеров. Последние две технологии являются достаточно сырыми, но тем не менее перспективными направлениями для исследований.

Поскольку себестоимость данного метода относительно высока из-за наличия солей палладия, этот метод уже практически не применяется.

Нанесение высокопористой анодно-оксидной пленки

Алюминий и его сплавы всегда покрыты тончайшей непроводящей плёнкой оксида алюминия, которая препятствует осаждению гальванических покрытий. Тем не менее, если при помощи анодной обработки поменять структуру оксидной пленки, она способна послужить хорошим подслоем для дальнейшего нанесения гальванических покрытий.

Метод нанесения высокопористой анодно-оксидной пленки заключается в анодной обработке алюминиевой детали в кислом электролите, имеющем в своем составе в качестве основных компонентов серную и ортофосфорную кислоты. При такой обработке на поверхности детали образуется толстая высокопористая оксидная пленка (Anodic Aluminum Oxide — ААО) (Рис. 1).

Благодаря порам, покрытие начинает осаждаться в них, постепенно выходя на поверхность и принимая вид прочной, хорошо слепленной пленки. На такое покрытие можно электрохимически нанести медное, никелевое, кадмиевое и серебряное покрытие.

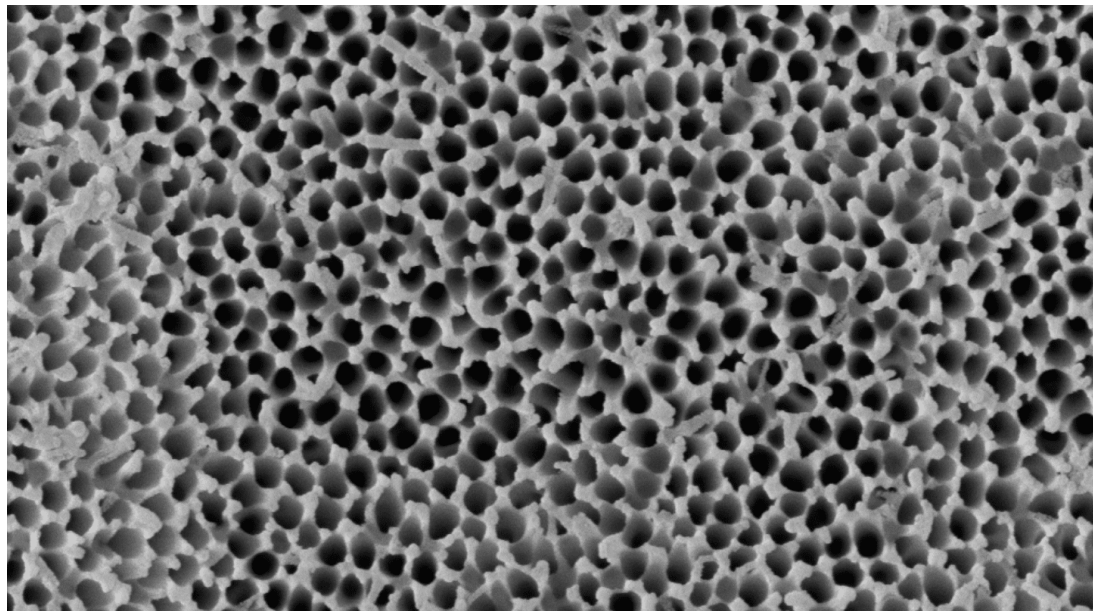


Рис. 1 Пористая оксидная пленка.

Fig. 1 Porous oxide membrane.

При применении этого подслоя следует учесть, что для дальнейшего нанесения гальванических покрытий подходят только электролиты с рН не слишком отличаться от нейтральных значений, в противном случае можно ожидать разрушение высокопористого оксидного подслоя.

При необходимости использования не нейтральных электролитов рекомендуется предварительно нанести слой меди из пирофосфатного электролита меднения.

Непосредственное нанесение гальванических покрытий на алюминий

В современных работах активно идет обсуждение и создание электролитов непосредственной гальванической металлизации без дополнительных операций. Для этого электролит должен обладать следующими параметрами:

1. Электролит должен включать в свой состав травители, которые должны обеспечить поддержание поверхности алюминиевой детали в активном состоянии. Это может быть достигнуто как полным снятием

оксидной пленки, так и приданием ей ионопроводящих свойств. Что может быть достигнуто введением в электролит небольшого количества фторида натрия.

2. Электролит должен свести к нулю процесс контактного обмена между алюминием и ионами осаждаемого металла. Для этого в электролит необходимо добавить вещество, которое сдвинет потенциал алюминия в более электроположительную сторону. Таким веществом может выступать персульфат калия.

Таким образом этот метод обладает самой низкой себестоимостью, относительно представленных выше. Пусть он и ограничен в применении, однако требует лишь модификации электролита и ничего более.

Комбинированные способы подготовки поверхности.

При комбинировании способе подготовке поверхности совмещается технология нанесения высокопористой оксидной пленки, палладиевой активации и химической металлизации (Рис. 2). Это позволяет добиться хорошей адгезии для покрытия.

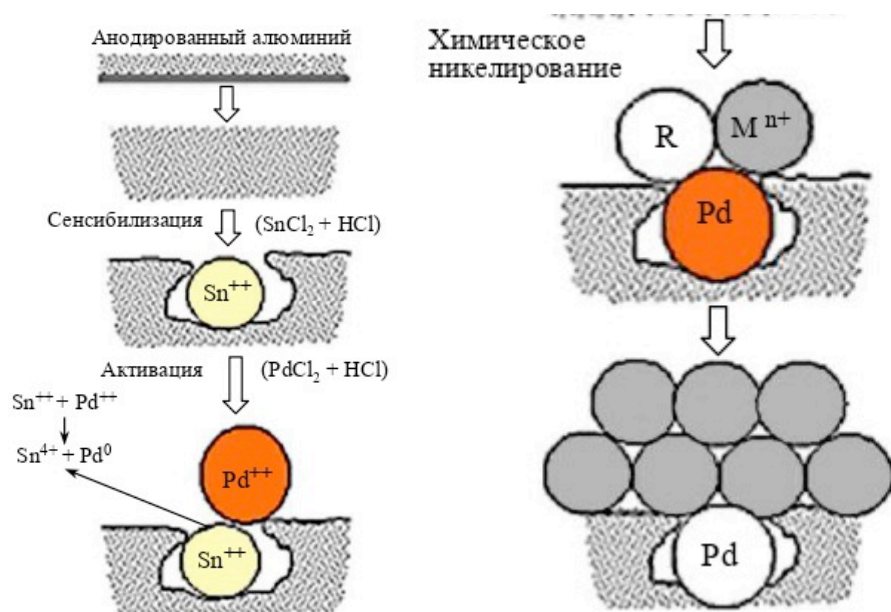


Рис. 2 Процесс комбинированной подготовки поверхности.

Fig. 2 The process of combined surface preparation.

Электролитическое формирование реакционноспособного подслоя полиамина/полиамида.

В некоторых зарубежных источниках рассматривается нанесение специальных органических полимеров в качестве подслоя. Эта технология основана на электрохимической полимеризации полиамина/полиамида как на катоде, так и на аноде. В результате на покрытие менее реакционноспособно и обладает повышенным сцеплением с основой, а на катоде осаждается полимерное покрытие более блестящее.

После нейтрализации в слабощелочном растворе покрытие готово для автокаталитического химического осаждения покрытий.

Технология пока не внедряется непосредственно в производство, поэтому оценить ее себестоимость и экологичность сложно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом в отечественной и зарубежной литературе продолжают появляться новые публикации посвященные разнообразным методам подготовки поверхности алюминия и его сплавов. Это говорит о важности этого направления в современной промышленности и востребованности научных изысканий в этой области.

Наиболее применяемыми в настоящее время являются следующие рассмотренные выше методы подготовки поверхности: цинкатная обработка, высокопористое анодное оксидирование и иммерсионное никелирование. Тем не менее, сейчас появляются новые способы подготовки, такие как электролиты непосредственной металлизации и полимерный проводящий подслоя.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гальванотехника: Справ. изд. / Под ред. Ф. Ф. Ажогина, М. А. Беленького и др. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
2. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки — основа инноваций // Крылья Родины. 2016. № 5. С. 8-18.
3. Каблов Е.Н., Дынин Н.В., Бенариев И., Щетинина Н.Д., Самохвалов С.В., Неруш С.В. Перспективные алюминиевые сплавы для паяных

- конструкций авиационной техники // Заготовительные производства в машиностроении. 2021. Т. 19. № 4. С. 179-192.
4. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 192 с.
 5. Патент № 2237757 С1 Российская Федерация, МПК С25D 3/56. Электролит для одновременного травления и осаждения покрытий на алюминий и его сплавы : № 2003132896/02 : заявл. 11.11.2003 : опубл. 10.10.2004 / А. Н. Новиков, Н. В. Бакаева ; заявитель Орловский государственный технический университет. – EDN DDVCBP.
 6. Влияние способов подготовки поверхности алюминиевого сплава 1163-ат на адгезию гальванических покрытий / Д. В. Кравченко, И. А. Козлов, А. А. Никифоров, Я. В. Толмачев // Труды ВИАМ. – 2022. – № 7(113). – С. 74-88. – DOI 10.18577/2307-6046-2022-0-7-74-88. – EDN LMOWFV.
 7. Нанесение защитно-декоративных покрытий на алюминиевые сплавы / Т. И. Девяткина, С. И. Лучнева, А. Е. Борисова [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 7. – С. 861-868. – EDN ZGOYIH.
 8. Подготовка поверхности алюминиевых сплавов для нанесения гальванических покрытий / Т. И. Девяткина, С. И. Лучнева, Е. Н. Васин [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2020. – Т. 93, № 9. – С. 1323-1331. – DOI 10.31857/S0044461820090091. – EDN MHROUH.
 9. Кравченко, Д. В. Способы подготовки поверхности алюминиевых сплавов для нанесения гальванических покрытий (обзор) / Д. В. Кравченко, И. А. Козлов, А. А. Никифоров // Труды ВИАМ. – 2021. – № 6(100). – С. 82-99. – DOI 10.18577/2307-6046-2021-0-6-82-99. – EDN YSTRTQ.
 10. Совершенствование технологии подготовки алюминиевых сплавов перед нанесением гальванопокрытий / С. И. Лучнева, Т. И. Девяткина, В. В. Рогожин [и др.] // Химия. Экология. Урбанистика. – 2018. – Т. 2018. – С. 718-724. – EDN YXBJLD.

11. Патент № 2817277 С1 Российская Федерация, МПК С25D 5/14. Способ нанесения электропроводного защитного покрытия на алюминиевые сплавы : № 2023127452 : заявл. 25.10.2023 : опубл. 12.04.2024 / В. А. Дуюнова, М. А. Фомина, С. А. Демин ; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов" Национального исследовательского центра "Курчатовский институт". – EDN NQJYVG.
12. Усовершенствование технологии нанесения никелевого покрытия на алюминиевые сплавы / С. И. Желонкина, Т. И. Девяткина, В. В. Рогожин [и др.] // Химия. Экология. Урбанистика. – 2019. – Т. 2. – С. 283-288. – EDN XTGDBO.