

УДК 620.193.013

**Я. В. Ившин, Р. А. Кайдриков, А. И. Зильберг**

## ПРОЦЕСС НАНЕСЕНИЯ МЕДИ СПОСОБОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОНАТИРОВАНИЯ

*Ключевые слова: процесс селективного электронатирания, ремонт деталей, электролиты меднения, распределение металла по поверхности катода.*

*Исследовали процесс получения медных покрытий способом селективного электронатирания для целей ремонта металлических деталей. Приведены основные принципы создания электролитов для электронатирания. Изучено распределение покрытия по поверхности катода.*

*Keywords: process of copper brush plating, repair parts, copper plating electrolytes, metal distribution over the cathode surface.*

*Investigated the process of copper brush plating for repair of metal parts. The basic principles of electrolytes for brush plating. The authors study the distribution of metal plating on cathode surface.*

Способ селективного электронатирания применяют для получения металлических покрытий на локальных участках больших изделий, восстановления изношенных деталей машин, прокорродировавших участков покрытий и новых деталей с браком механической обработки [1-3]. Чаще всего процесс ремонта изделий происходит по одной и той же классической схеме независимо от материала основы и включает подготовительные, основные и заключительные операции, с промежуточными промывками.

- ♦ Механическая очистка поверхности.
- ♦ Химическое и электрохимическое обезжиривание.
- ♦ Травление.
- ♦ Нанесение тонкого промежуточного слоя покрытия.
- ♦ Нанесение основного (толстого) слоя покрытия
- ♦ Нанесение верхнего (функционального) слоя покрытия
- ♦ Сушка.
- ♦ Определение толщины покрытия и контроль качества.
- ♦ Заключительная доводка размеров и шероховатости поверхности – механическое шлифование и полирование.

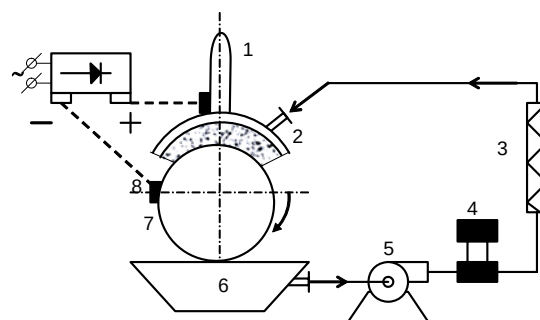
Нанесение покрытия на поверхность, имеющую царапины, поры, риски, раковины, забоины требует особого внимания к таким дефектам. Дефекты поверхности, глубина которых больше их ширины, могут представлять проблему, потому что металл покрывает дефект, не заполняя его полностью. Для избегания этого, острые края или наплыв металла вокруг этих дефектов следует удалять галтованием или шлифованием. Сами дефекты следует сровнять с поверхностью, путём формования ручным инструментом, обеспечив стачивание острых стенок дефекта или расширить его ширину до величины, равной или большей, чем его двойная глубина.

Покрытие осаждают на поверхность изделия путем локального электроосаждения металла с помощью перемещающегося

относительно покрываемой поверхности электрода-инструмента. Осаждаемый слой металла формируется на поверхности покрываемого образца, поляризуемого катодом. Катод и анод с помощью токоподводов соединены с выходными клеммами стабилизированного источника постоянного тока.

Существуют, по крайней мере, два способа взаимного перемещения электрода инструмента и покрываемой поверхности. В первом способе тампон вручную двигают возвратно поступательно со скоростью 10 - 20 м/мин. Смоченный электролитом тампон закреплен на рабочей поверхности инертного анода. Удерживаемый в тампоне электролит периодически обновляется окунанием в емкость с электролитом, которая размещается под покрываемым участком опытного образца. Для удобства работы анод снабжен рукояткой.

Второй способ применим для ремонта изделий, имеющих форму тел вращения, при этом покрываемое изделие вращается с помощью внешнего привода относительно электрода – инструмента, а электролит подается с помощью насоса при непрерывной фильтрации (рис.1).



**Рис. 1 - Схема установки осаждения покрытий для ремонта изделий, имеющих форму тел вращения: 1 - держатель; 2 - электрод – инструмент; 3 – кондиционер; 4 - фильтр; 5 - насос; 6 - емкость для сбора электролита; 7 - покрываемая поверхность; 8 - щетка токоподвода к катоду**

Применение второго способа позволяет получать достаточно ровный слой металла толщиной до 250 мкм за один прием, причем поверхность имеет такое хорошее качество, что часто не требуется последующая дополнительная механическая обработка.

Правильный выбор электрода - инструмента имеет особую важность для подготовительных и основных операций при наращивании толщины металла более чем 25 мкм или при нанесении покрытия на большую площадь. В настоящее время нашли широкое применение тампоны (адсорбирующие материалы) с абразивом и без него, а также многослойные материалы. Тампон также играет роль изолятора, предохраняющего короткое замыкание между катодом и анодом. Чаще всего, на практике, используют лавсановый войлок или слой длинноволокнистого хлопка. Материалом для анодов является плотный графит высокой чистоты (минимальная объемная плотность 1,74 г/см<sup>3</sup>, максимальный размер зерна 0,2 мм), платина, платинированный титан или сплав 90% платины, 10% иридия. При работе с нейтральными или щелочными электролитами, так же могут быть использованы коррозионно - стойкие марки сталей. Держателем электрода - инструмента служит стержень из нержавеющей стали. Большие держатели снабжены внутренними каналами для обеспечения поступления свежего электролита к месту контакта анода с деталью. Электрод - инструмент прикрепляют к держателю при помощи резьбового соединения или штепселя.

При ремонте изделий, имеющих значительные дефекты, требуется осаждение промежуточного слоя металла достаточно большой толщины. Если требуется осадок порядка миллиметра, то осаждение производят в несколько приемов с промежуточным механическим шлифованием и полированием. Это вызвано тем, что при электрокристаллизации металла его поверхность по мере роста огрубляется, на поверхности появляются сферические образования и дендриты.

Практика показала, что твердость осаждаемого металла должна быть меньше, чем основного, иначе возникают проблемы при шлифовании - повреждается окружающая поверхность основного металла. При этом надо учитывать, что, как правило, гальванические осадки имеют большую твердость, чем образцы таких же металлов, полученных металлургическим путем. Для деталей, изготовленных из стали, или имеющих никелевое или хромовое покрытие, для этой цели чаще всего используют медное покрытие.

В силу специфики процесса селективного электронатирания и для успешного его осуществления с высокой скоростью необходимы специальные электролиты, как правило, отличные по составу от традиционно применяемых в гальванотехнике и гальванопластике. Электролиты должны обеспечивать высокую скорость осаждения металла (десятки микрометров в минуту) и быть малочувствительны к примесям, поскольку

растворы не корректируются в процессе хранения и использования.

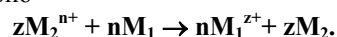
В случае использования электролитов меднения при нанесении покрытия на более электроотрицательную основу (железо, цинк, алюминий) возникает еще одна очень серьезная проблема – процесс контактного обмена металлов, в результате которого происходит самопроизвольное осаждение меди без внешнего тока с одновременным растворением металла - основы [4,5]. Процесс контактного обмена представляет совокупность как минимум двух сопряженных реакций: катодного осаждения ионов электроположительного металла  $M_2$



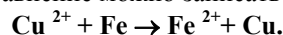
и анодного растворения металла основы  $M_1$



или суммарно



Для процесса меднения стальных изделий суммарное уравнение можно записать как



При этом на поверхности металла основы  $M_1$  вначале формируется определенное число центров кристаллизации, что сопровождается незначительным локальным растворением металла основы  $M_1$ . Далее происходит быстрый рост компактного осадка металла  $M_2$  и формирование в нем некоторой системы пор. При этом происходит рост локальных разрушений в металле основы  $M_1$  у основания пор, что приводит к нарушению механической связи между основным металлом и покрытием вследствие смыкания некоторых разрушений основы под слоем покрытия. Временной интервал этого процесса зависит от скорости контактного обмена, которая существенным образом определяется кислотностью электролита [6].

В кислых электролитах меднения скорость контактного обмена меди на железе очень велика, что приводит к неминуемому отслоению осадков, поэтому непосредственное нанесение меди на сталь не применяют. В этом случае осаждение меди проводят на промежуточный слой никелевого покрытия, предварительно нанесенный на покрываемый участок поверхности. При этом следует учитывать, что никелевый подслои не должен иметь сквозных пор, поскольку их наличие приводит к протеканию процесса контактного обмена под порами и уменьшению адгезии покрытия к стальной основе [7]. Необходимо также иметь в виду, что кислые электролиты меднения вызывают серьезные коррозионные разрушения стали в случае случайного пролива электролита и его контакта с не покрытой поверхностью.

Однако, кислые электролиты применяются очень часто, поскольку позволяют получать медные осадки с высокой скоростью и высоким выходом по току. Такие положительные свойства электролитов определяются, в частности, высокой концентрацией ионов меди и наличием сильной кислоты, как буферизирующей добавки. Это достигается варьированием анионного состава электролита -

использованием различных кислот и солей на их основе. При этом электролиты имеют высокую буферную емкость и низкую чувствительность к загрязнениям.

Электролиты меднения, содержащие в своем составе комплексы меди с большим значением константы устойчивости, чем аквакомплексы, приготовленные на основе различных комплексообразующих агентов, менее агрессивны по отношению к стальной поверхности. Скорость контактного обмена в них значительно ниже, что определяется щелочным или нейтральным значением pH раствора, а также высокой устойчивостью комплексов меди. Гальванические осадки, полученные из «комплексных» щелочных электролитов, имеют мелкозернистую структуру, менее склонны к образованию дендритов и более равномерно распределены по поверхности. Однако, скорость роста осадков из этих электролитов несколько ниже, чем из кислых.

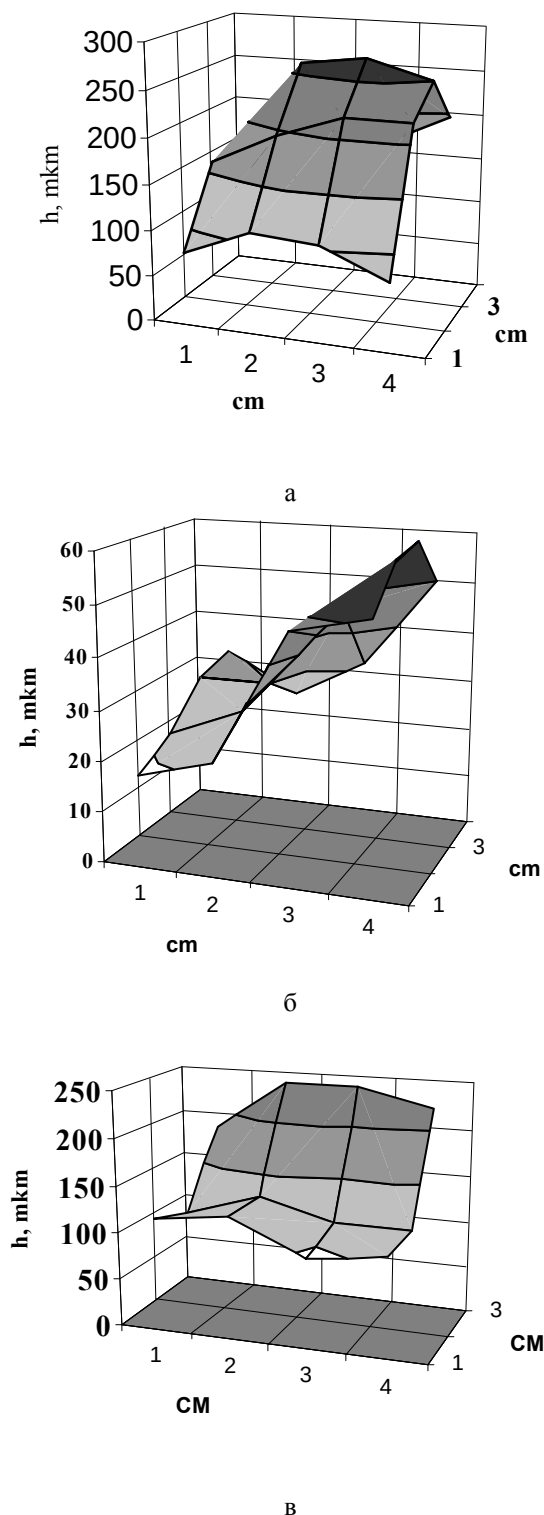
Нами разработан ряд электролитов меднения и технологический процесс нанесения металлов методом селективного электронатирания, обладающий повышенной промышленной и экологической безопасностью производства. Некоторые характеристики электролитов и параметров технологического процесса их применения приведены в таблице 1.

**Таблица 1 - Технологические характеристики некоторых электролитов для селективного электронатирания**

| Электролит         | Содержание металла | Плотность тока      | Скорость роста осадка |
|--------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
|                    | г/л                | А / см <sup>2</sup> | мкм/мин               |
| Никель подслои     | 100                | 1                   | -                     |
| Медь щелочной      | 65                 | 0,6                 | 15                    |
| Медь кислый Cu - A | 130                | 1,2                 | 25                    |
| Медь кислый Cu - S | 100                | 1                   | 20                    |

Одной из проблем при нанесении покрытия методом селективного электронатирания является неравномерность распределения металла по поверхности катода. Рассмотрим, для примера, распределение медного покрытия на плоском катоде, что весьма актуально ввиду относительно большой толщины этого слоя в процессе ремонта (рис. 2). Покрытие наносили с помощью анода плоской прямоугольной формы площадью 3 см<sup>2</sup>, обернутого полимерным войлоком, на латунные пластины размером 5 x 3 см при ручном постоянном возвратно – поступательном перемещении электрода – инструмента с частотой около 1 Гц. При этом траектория движения анода не выходила за пределы пластины. Эксперимент проводили при периодическом «окунании» тампона в емкость с электролитом объемом 25 см<sup>3</sup>, который в процессе опыта не обновлялся. Состав электролита после

однократного или многократного применения не контролировали, как это обычно и имеет место в практике данной технологии.



**Рис. 2 - Распределение меди по поверхности катода в процессе селективного электронатирания в кислом электролите меднения. Сила тока, А: а -5; б - 3; в-10. Продолжительность процесса - 10 мин**

Как можно заметить из представленных данных, распределение металла по поверхности катода может иметь самые разнообразные формы и зависит от множества факторов. Одним из

определяющих моментов является равномерность движения и сила прижима электрода-инструмента при ручной реализации процесса. Следует также отметить, что увеличение силы тока сверх оптимальных значений (от 5 до 10 А, рис.2 а,в) не приводит к существенному росту скорости осаждения покрытия. Это связано с тем, что при значительном увеличении плотности тока происходит уменьшение катодного выхода по току осаждения меди и интенсификации роста дендритов, часть которых осыпается при контакте с движущимся электродом - инструментом.

Достижение требуемых параметров равномерности осажденного осадка по поверхности может быть достигнуто различными методами, например, последующей механической обработкой покрытия, корректировкой траектории движения электрода инструмента, ограничением площади покрываемой поверхности. Последний прием используется наиболее часто и реализуется путем «выклеивания» покрываемого участка полимерной пленкой или алюминиевой лентой. Равномерность распределения осадка по поверхности при этом улучшается за счет уменьшения влияния краевых эффектов.

В заключении можно сказать, что для обеспечения осаждения покрытия с высокой скоростью и требуемого качества методом селективного электронатирания, электролит должен обладать высокой буферной емкостью по щелочи, кислоте и загрязнениям. Большое значение также имеет соблюдение равномерной траектории

движения и силы прижима электрода – инструмента относительно покрываемой поверхности.

*Работа поддержана Министерством образования и науки РФ, проект № 2196 базовой части государственного задания.*

### Литература

1. В.П. Ревякин, В.В. Шеффер, Е.А. Хару / Восстановление деталей электронатиранием / ТГСИ – Тюмень, 1972. – 298 с.
2. Ившин Я.В. Особенности электрохимических процессов нанесения цинкового покрытия //Вестник КГТУ, 2011, №22, с.132-137.
3. Ившин Я.В., Кайдриков Р.А.. Особенности процесса получения цинковых покрытий методом селективного электронатирания. // Вестник КГТУ, 2013, Т.16. №8, с.258-261.
4. Ившин Я.В. Определение скорости контактного обмена по потенциодинамическим поляризационным кривым //Вестник КГТУ, 2012, №15, с.154-156.
5. Ившин Я.В. Определение скорости контактного обмена по априорным электрохимическим параметрам //Вестник КГТУ, 2011, №22, с.125-129.
6. Ившин Я.В., Гудин Н.В. Влияние pH электролита на кинетику нестационарного контактного обмена меди на малоуглеродистой стали // Защита металлов. - М.,1993.- Т.29.-№4.-С.659-663.
7. Popov B.N., White R.E. Ivshin J.V. Cementation of Copper from Acidic Sulfate Electrolytes on Nickel Plated Steel. Journal of the American Electroplaters and Surface Finishers Society. V.78. 1991. P.61-65.

---

© **Я. В. Ившин** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, ivshin@kstu.ru;  
**Р. А. Кайдриков** - д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, krust@kstu.ru;  
**А. И. Зильберг** - канд. хим. наук, зав. лаб. той же кафедры, zalex@kstu.ru.

© **Ya. V. Ivshin** - Dr. Chem. Sciences, prof. Department of Technology of Electrochemical Production KNRTU, ivshin@kstu.ru;  
**R. A. Kaydrikov** - Dr. Sci. Sciences, prof., Head of the same department, krust@kstu.ru; **A. I. Zilberg** - Candidate Chem. Sciences, Head of the lab. the same department, zalex@kstu.ru.