

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ ЗАЩИТНЫМ ПОКРЫТИЕМ АЛЮМИНИЕВЫХ КОРПУСОВ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

Свирид Н.М.

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
г. Минск, Республика Беларусь*

Научный руководитель: Кузьмар И.И – к.т.н., зав. НИЛ 2.2 НИЧ БГУИР

Аннотация. В работе исследована формирования многослойного никелевого покрытия на деталях из алюминиевых сплавов. Предложен двухстадийный процесс электроосаждения, включающий нанесение специализированного адгезионного подслоя и последующего защитного слоя. Установлено влияние температурного и гидродинамического режимов электролиза на массу и качество осаждаемого покрытия. Показано, что совмещение подогрева и перемешивания электролита позволяет получить наиболее качественные защитные слои с высокой плотностью и стойкостью к внешним воздействиям.

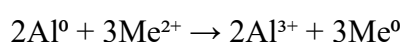
Ключевые слова: электроосаждение, алюминий, никель, многослойные покрытия

Введение. Никелирование корпусов электронной техники из алюминиевых сплавов является критически важным этапом для обеспечения их долговечности и функциональности. Основная причина заключается в необходимости создания надежного защитного барьера, так как сам алюминий, несмотря на наличие естественной оксидной пленки, подвержен точечной коррозии и атмосферным воздействиям в агрессивных средах. Нанесение функционального никелевого слоя позволяет значительно повысить коррозионную стойкость изделий, предотвращая разрушение металла подложки. Кроме того, никелевое покрытие придает корпусам высокую поверхностную твердость и износостойкость, что защищает их от механических повреждений, царапин и истирания в процессе эксплуатации. Важным аспектом является и декоративная составляющая: никель обеспечивает стабильный металлический блеск, улучшая товарный вид изделий. В контексте электронной аппаратуры никелирование также способствует поддержанию стабильных электрических характеристик поверхности, обеспечивая качественное экранирование от электромагнитных помех и надежный электрический контакт в местах соединений. Поскольку первичный адгезионный подслоя зачастую обладает высокой пористостью и недостаточной толщиной, именно последующее наращивание полноценного защитного слоя никеля гарантирует комплексную защиту основы от внешних факторов.

Ключевой проблемой металлизации алюминия является наличие естественной оксидной пленки ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), толщина которой варьируется от 2 до 20 нм. Эта пленка обладает ярко выраженными диэлектрическими свойствами (ширина запрещенной зоны $E_g = 9$ эВ) и крайне низкой химической активностью, что делает невозможным установление прямой металлической связи между кристаллической решеткой подложки и осаждаемым металлом на атомарном уровне.

С точки зрения электрохимии, оксидный слой выступает как дополнительный последовательный импеданс в эквивалентной электрической схеме межфазной границы. Он создает значительное омическое сопротивление, вызывая перераспределение потенциала в двойном электрическом слое (ДЭС) и падение напряжения, которое может достигать критических значений, препятствующих нормальному переносу заряда [1].

Существенная разница в стандартных электродных потенциалах между алюминием ($E^0 = -1,66$ В) и никелем ($E^0 = -0,25$ В) создает огромную термодинамическую движущую силу (ЭДС) для протекания реакций контактного вытеснения (цементации). При погружении алюминиевой детали в кислый электролит немедленно инициируется спонтанная реакция:



Этот процесс протекает с высокой скоростью еще до подачи внешнего тока. Формирующийся контактно выделены слой характеризуется рыхлой, дендритной морфологией, что объясняется хаотичным ростом кристаллов без формирования когерентной связи с подложкой.

Основная часть. Для достижения требуемого покрытия технологический процесс был разделен на два этапа: формирование адгезионного подслоя и последующее нанесение защитного слоя. Использование стандартного состава для никелирования стали ($\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 300 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 60 г/л, H_3BO_3 – 60 г/л) в качестве единственного слоя оказалось невозможным из-за высокой концентрации хлорид-ионов (Cl^-), вызывающих точечную коррозию алюминия, и «пригорания» покрытия [2,3].

В связи с этим, первым этапом стало формирование адгезионного подслоя из электролита состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л; NaCl – 2,5 г/л; H_3BO_3 – 25 г/л; KF – 2,5 г/л; Na_2SO_4 – 50 г/л; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ – 3 г/л [3]. Выбор данного состава для первого подслоя обусловлен необходимостью контролируемого протравливания оксидной пленки (за счет KF) и минимизации риска межкристаллитной коррозии (за счет низкого содержания хлоридов). Согласно классическим трудам В.И. Лайнера и Ю.Я. Лукомского, именно разделение процесса и использование фторсодержащих добавок в первом подслое является ключом к успешному осаждению на химически активные основы [2,4].

Результаты экспериментальных исследований, представленные на рисунке 1 и в таблице 1, демонстрируют зависимость параметров электрохимического осаждения никелевых покрытий на алюминиевую подложку от режима электролиза с использованием оптимизированного фторидсодержащего электролита. Установлено, что увеличение плотности постоянного тока (ПТ) с 0,5 до 3,0 А/дм² сопровождается закономерным ростом толщины осажденного слоя с 0,61 до 4,86 мкм при одновременном повышении скорости осаждения от 0,061 до 0,497 мкм/мин. Наибольший выход по току (84%) зафиксирован при плотности тока 1,5 А/дм², что коррелирует с формированием равномерного мелкозернистого покрытия без видимых дефектов. Дальнейшее повышение плотности тока до 3,0 А/дм² приводит к снижению выхода по току до 79% и появлению краевых эффектов в виде локального «пригорания» осадка. Применение импульсного режима (ИТ) с заданным соотношением длительности импульса и паузы (τ) (1:0,1 мс) при средней плотности тока 1 А/дм² обеспечивает формирование покрытия толщиной 1,71 мкм со скоростью осаждения 0,175 мкм/мин, однако уступает по эффективности оптимальному стационарному режиму. Таким образом, оптимальным технологическим режимом, обеспечивающим высокую скорость осаждения (0,268 мкм/мин), максимальный выход по току (84%) и удовлетворительное качество покрытия, является плотность ПТ 1,5 А/дм².

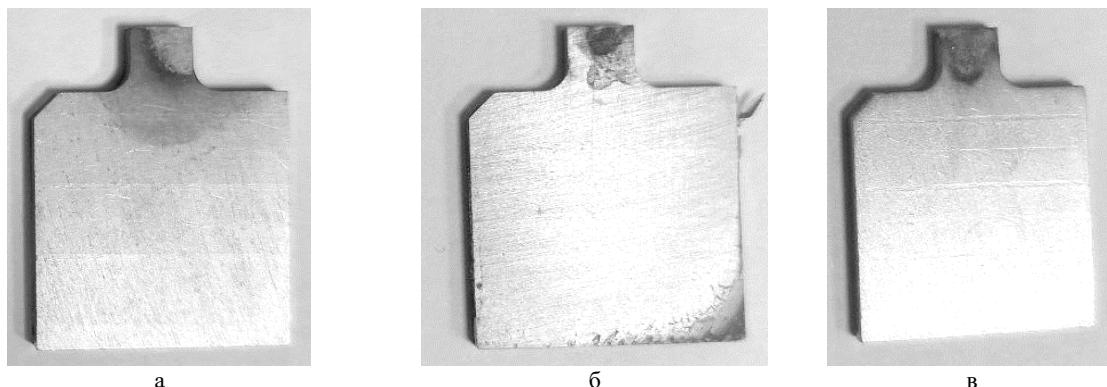


Рисунок 1 – Образцы алюминия с покрытиями осажденные при режиме: а – ПТ $i = 1.5 \text{ А/дм}^2$; б – ПТ $i = 3 \text{ А/дм}^2$; в – ИТ $i = 1 \text{ А/дм}^2$ $\tau_{\text{импульса}} : \tau_{\text{паузы}} 1:0,1 \text{ мс}$

Таблица 1 – Осаждение никелевого подслоя на образцы при разных режимах электролиза в течении 10 минут

Режим электросаждения	Отношение длительности импульса к паузе, мс	Ток, А/дм ²	Толщина, мкм	Скорость осаждения, мкм/мин	Выход по току %
ПТ	-	0,5	0,61	0,06	60
ПТ	-	1	1,20	0,12	58
ПТ	-	1,5	2,59	0,26	84
ПТ	-	2	3,27	0,33	80
ПТ	-	3	4,86	0,49	79
ИТ	10:1	1	1,71	0,17	56
ИТ	1:0,1	1	1,71	0,17	56
ИТ	100:10	1	2,00	0,20	66

Основной задачей второго этапа является наращивание функционального никелевого покрытия, обладающего высокой коррозионной стойкостью, твердостью и декоративным блеском. Необходимость нанесения второго слоя обусловлена тем, что первый (адгезионный) подслои имеет высокопористую структуру и малую толщину, из-за чего на поверхности при тактильном контакте остаются следы, и он не обеспечивает надежной защиты алюминиевой основы от атмосферных воздействий. Для осаждения защитного покрытия использовался высококонцентрированный электролит, содержащий: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 300 г/л, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 60 г/л, H_3BO_3 – 60 г/л и оптимизированную концентрацию блескообразующих добавок. Конкретизация задачи на данном этапе заключалась в оптимизации условий электролиза для предотвращения дендритообразования на уже сформированном подслое. Исследовалось влияние температуры (подогрев до 45–55°C) и гидродинамики (интенсивное перемешивание) на выход по току и морфологию осадка.

Лимитирующей стадией процесса является десорбция пузырьков водорода с поверхности катода (рисунок 2). Это явление играет ключевую роль в формировании итогового качества покрытия. Длительное время пребывания пузырьков (рисунок 2 а) приводит к экранированию поверхности и формированию макроскопических дефектов, что выражается в появлении крупного редкого питтинга. Такие дефекты не только ухудшают внешний вид, но и снижают защитные свойства слоя. Интенсификация процесса возможна за счет гидродинамического воздействия: перемешиванию (рисунок 2 б) обеспечивает механический отрыв пузырьков, сокращая время их контакта с электродом. Вследствие этого наблюдается диспергирование дефектов при одновременном росте плотности их распределения, что характеризуется образованием мелкого частого питтинга. Подобная морфология является более предпочтительной, так как снижает глубину каждого отдельного дефекта.

Иной механизм реализуется при термической активации (рисунок 2 а): снижение вязкости электролита облегчает удаления пузырей водорода, однако в отсутствие принудительного удаления пузырьков сохраняется риск локальной пассивации поверхности. Это может приводить к неравномерному росту покрытия и локальным непокрытиям. Наиболее однородная структура никеля достигается в условиях использования обоих приемов (рисунок 2 в). Сочетание термического снижения вязкости и поверхностного натяжения с активным выносом газовой фазы обеспечивает минимальное время экранирования катода. Данный режим коррелирует с формированием оптимальной морфологии – мелкого редкого питтинга. Таким образом, именно комбинированное воздействие позволяет получить покрытие с наилучшими эксплуатационными характеристиками.

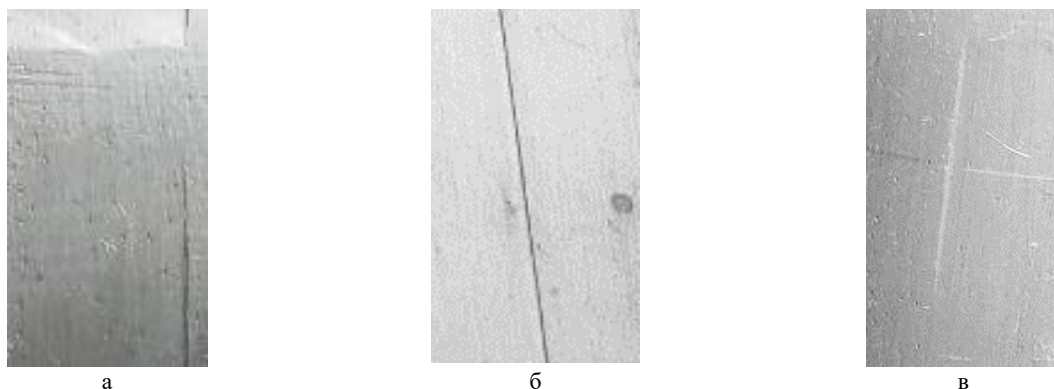


Рисунок 2 – Микроморфология поверхности защитного никелевого покрытия при различных условиях электролиза: а – подогрев без перемешивания; б – перемешивание без подогрева; в – подогрев + перемешивание

Заключение. В результате проведенных исследований разработана и апробирована методика двухстадийного электрохимического никелирования алюминиевых подложек, где разделение процесса на стадии нанесения адгезионного подслоя и функционального слоя позволяет нивелировать влияние оксидной пленки и обеспечить высокую адгезию. Установлено, что оптимальным режимом для формирования первого слоя является плотность постоянного тока $1,5 \text{ А/дм}^2$, обеспечивающая максимальный выход по току (84%) и получение равномерного мелкозернистого осадка без дефектов «пригорания», что создает надежную базу для последующего наращивания защитного слоя.

Выявлено, что совмещение воздействия подогрева электролита до $45\text{--}55^\circ\text{C}$ и интенсивного перемешивания способствует ускоренному удалению газовой фазы водорода, предотвращая экранирование поверхности и образование питтинга. Совмещение данных приемов позволяет получать наиболее плотные и коррозионностойкие покрытия с высокими декоративными свойствами, в связи с чем разработанный технологический процесс рекомендуется для внедрения в производство корпусных деталей электронной аппаратуры из алюминиевых сплавов для обеспечения их комплексной защиты.

Список литературы

1. Walsh F. C., Low C. T. J. The review of tin electroplating // *Surface and Coatings Technology*. – 2016
2. Lashmore D. S. Plating on Aluminum: A Review // *Plating and Surface Finishing*. – 1980. – Vol. 67, № 1. – P. 37–42.
3. Лукомский Ю.Я. Теоретические аспекты и технология непосредственного нанесения гальванических покрытий на алюминий и его сплавы: Автореф. дис. д-ра техн. наук. М., 1991. 27 с.
4. Справочное руководство по гальванотехнике. Пер. с нем. / Под ред. В. И. Лайнера. М.: Металлургия, 1969. Т. 1. 418 с.

UDC 621.357.7

ELECTROCHEMICAL NICKEL PLATING WITH A SURFACE COATING OF ALUMINUM ELECTRONIC CASES

Svirid N.M.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Republic of Belarus

Kuzmar I.I., - Cand. of Sci., Head of Research Laboratory 2.2, BSUIR Research Institute

Annotation. This paper examines the formation of a multilayer nickel coating on aluminum alloy components. A two-stage electrodeposition process is proposed, including the application of a specialized adhesive sublayer and a subsequent protective layer. The influence of temperature and hydrodynamic conditions of electrolysis on the mass and quality of the deposited coating is determined. It has been shown that combining heating and stirring the electrolyte produces the highest quality protective layers with high density and resistance to external influences.

Keywords: electrodeposition, aluminum, nickel, multilayer coatings