

А. М. ГАЛУШКО, канд. техн. наук,  
А. Г. СЛУЦКИЙ, канд. техн. наук,  
А. А. ГАЛУШКО, М. М. СИТНИЧЕНКО,  
Р. Э. ТРУБИЦКИЙ (БГПА)

## НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕДНОГО ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ

Меднение алюминия и его сплавов широко применяется в электротехнике и для украшения декоративных изделий. При осаждении меди на алюминиевые сплавы, как правило, используют никелевый подслоя или процесс проводят в электролите с добавками ортофосфорной кислоты. В первом случае значительно удорожается изделие и усложняется процесс гальваники, а при использовании ортофосфорной кислоты необходимы специальные установки для нейтрализации ядовитых выделений диссоциированных ингредиентов электролита.

Следовательно, актуальным вопросом гальванического осаждения меди на алюминиевые сплавы является разработка серно-кислого процесса без чисто никелевого подслоя. Предполагалось, что решающую роль в затруднениях при получении качественного покрытия играет склонность алюминия к пассивации. Даже в агрессивных средах могут сохраняться адсорбционные оксидные пленки, ослабляющие адгезионную связь между основой и осадками. Наличие оксидной пленки в зоне контакта весьма существенно именно для медного покрытия (благодаря специфическим свойствам электронной структуры меди).

Изучена физическая картина образования соединения в системе металл—кислород (для меди, серебра, никеля, ниобия и кобальта)\*; использовался подход, базирующийся на модельном самосогласованном расчете электронных энергетических спектров.

Электронные энергетические спектры рассчитывались на основе уравнений самосогласованного поля Хартри—Фока—Слетера в приближении сферических ячеек Вигнера—Зейтца [1].

Внедренный атом кислорода моделируется ячейкой, радиус ( $r_0$ ) которой определяется радиусом ячейки Вигнера—Зейтца, соответствующим размеру межузельной «поры» исследуемого металла, а энергетический спектр — из условий Блоха для этого радиуса [2]. Притяжение между атомами определяется отрицательным давле-

\* В работе принимали участие В. М. Беседин, А. С. Масаковская, Е. А. Сотникова.

нием на границе ячейки металла, межатомное отталкивание — положительным давлением.

Уравнения самосогласованного поля Хартри—Фока—Слетера для одноэлектронных волновых функций  $\psi_{En^*k}(r)$  с разрешенной энергией  $E(k)$  ( $k$  — квазиимпульс) имеют в атомных единицах следующий вид:

$$\Psi_{En^*k}(r) = \sum_{l=|m|}^{j_{\max}} A_{n^*l}(k) \frac{R_{El}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) - \frac{1}{2} R_{El}'' + \left[ \frac{l(l+1)}{2r^2} + U(r) \right] R_{El} = ER_{El};$$

$$0 \leq r \leq r_0;$$

$$\rho_l(k) = \frac{1}{4\pi r^2} \sum_{n^*l} \int_{E(k) \leq E_F} \frac{6k^2 dk}{k_0^3} A_{n^*l}^2 R_{El}^2(r);$$

$$U(r) = U_{cl}(r) + U_{ex}(r);$$

$$U_{cl} = -\frac{z}{r} + \frac{4\pi}{r} \int_0^r \rho_e r'^2 dr' + 4\pi \int_r^{r_0} \rho_e r' dr';$$

$$U_{ex} = -\left( \frac{3}{\pi} \rho_e \right)^{1/3}.$$

Здесь  $E_F$  — энергия Ферми;  $k_0 = \sqrt[3]{9\pi}/2$ ;  $U_{cl}$ ,  $U_{ex}$  — потенциалы кулоновского и обменного взаимодействия;  $\rho_e$  — плотность электронов.

Радиус ячейки  $r_0$  определяется уравнением

$$0,75\pi r_0^3 a_0^3 = \frac{A}{\rho N},$$

где  $A$  — атомный вес;  $\rho$  — плотность вещества, г/см<sup>3</sup>;  $N$  — число Авогадро.

Коэффициенты  $A_{n^*l}(k)$  вычисляются из условий Блоха:

$$e^{-ikr} \varphi_{En^*k}(r) = e^{ikr} \varphi_{En^*k}(-r);$$

$$e^{-ikr} \frac{\partial}{\partial r} \varphi_{En^*k}(r) = -e^{ikr} \frac{\partial}{\partial r} \varphi_{En^*k}(-r).$$

Уровень Ферми  $E_F$  определяется из уравнения

$$\sum_{n^*} \delta_m \int_{E(k) \leq E_F} \frac{6k^2 dk}{k^3} = Z,$$

где  $\delta_m = 1$  при  $m = 0$  и  $\delta_m = 2$  при  $m \neq 0$ ;  $Z$  — атомный номер.

В рассматриваемой модели кинетическое  $p_{n^*l}$  и обменное  $p_{n^*l}^{ex}$  парциальные давления на границе ячейки вычисляются по формулам:

$$p_{n^*l} = \frac{1}{6\pi^2} \delta_m \int_{E \leq E_F} k^2 2k \sum_{l=|m|}^{l_{\max}} A_{n^*l}^2(k) \left[ \left( \frac{R_{El}}{r} \right)'' - \frac{R_{El}}{r} \left( \frac{R_{El}}{r} \right)'' \right]_{r=r_0}; \quad (1)$$

$$p_{n^*l}^{ex} = -\frac{3}{8} \alpha \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/2} \rho_{n^*l} p^{1/3}, \quad (2)$$

где  $n^*$  — набор трех квантовых чисел  $n, L, m$ , описывающих собственное значение при квазиимпульсе  $k = 0$ ;  $E_F$  — энергия Ферми;  $A_{n^*l}(k)$  — коэффициенты, определяются из условий Блоха;  $\rho_{n^*l}$  и  $\rho$  — парциальная и полная плотность электронов на границе ячейки; параметр  $\alpha$  выбирается из условия нулевого полного давления на границе при нормальных условиях;  $\delta_m = 1$  при  $m = 0$  и  $\delta_m = 2$  при  $m \neq 0$ . В конкретных расчетах  $l_{\max} = 7$ .

В уравнениях (1), (2) и далее используется атомная система единиц.

Электронное давление  $p_e$  на границе ячейки

$$p_e = \sum_{n^*l} p_{n^*l} + \sum_{n^*l} p_{n^*l}^{ex},$$

и полное давление  $p_{tot}$  с учетом электростатического давления  $p_{el}$

$$p_{tot} = p_e + p_{el},$$

где  $p_{el} = -z_i z_j / (4\pi r_m^2 r_E^2)$  ( $z_i, z_j$  — заряды ионов металла и кислорода;  $r_m$  — радиус Вигнера—Зейтца металла;  $r_E = r_m + r_0$ ,  $r_0$  — радиус Вигнера—Зейтца атома кислорода).

В таблице 1 приведены значения энергии Ферми  $E_{Fm}$  исследуемых металлов и кислорода  $E_{F0}$  для радиусов ячеек Вигнера—Зейтца.

При внедрении кислорода в междоузлия кристаллических решеток исследуемых металлов энергия Ферми атома кислорода выше, чем в ячейке металлов, поэтому кислороду энергетически выгодно отдать электроны, находящиеся во внешней зоне, атомам

Значения энергии Ферми атомов металла  $E_{Fm}$ ,  $E_{F0}$ 

| Металл  | $r_m^{**}$ | $r_0^{**}$ | $E_{Fm}$ | $E_{F0}$ |
|---------|------------|------------|----------|----------|
| Серебро | 3,02       | 1,24       | 0,054    | 1,28     |
| Медь    | 2,69       | 1,1        | 0,071    | 1,95     |
| Никель  | 2,0        | 1,07       | 0,093    | 2,21     |
| Кобальт | 2,61       | 1,07       | 0,138    | 2,21     |
| Ниобий  | 3,07       | 0,9        | 0,084    | 3,5      |

металла. Давление  $p_e$ , изменение которого обусловлено появлением избыточного заряда  $\Delta Z$  в ячейке металла, вычислялось на основе волновых функций для нейтральной ячейки, т. е. использовалось приближение «замороженного» остова.

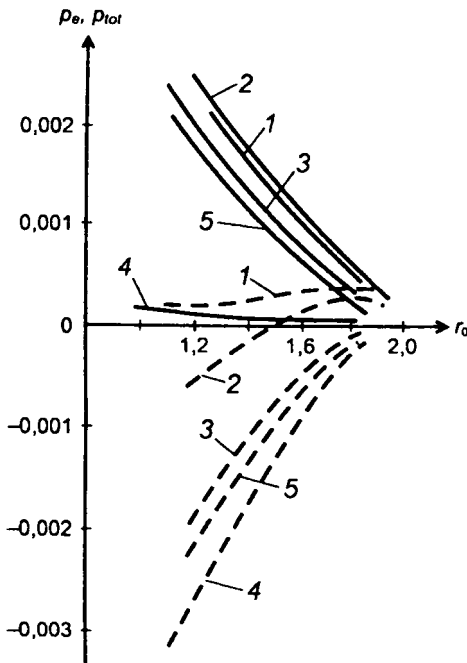


Рис. 1. Зависимость давления  $p_e$  (—) и  $p_{tot}$  (---) на границе ячеек металлов от величины радиуса кислорода  $r_0$ :  
1 — Ag; 2 — Cu; 3 — Ni; 4 — Nb; 5 — Co

Выполненные расчеты позволили установить зависимость давлений  $p_e$  и  $p_{tot}$  на границах ячеек металлов и кислорода от радиуса межузельных пор  $r_0$ .

На начальном этапе, когда концентрация атомов кислорода, внедрившихся в металлическую матрицу, незначительна, т. е. в окрестности атома металла находится не более одного атома кислорода, давление  $p_e$  имеет положительное значение для всех исследуемых металлов (рис. 1). Перераспределение электронной плотности в сторону повышения ее в ячейке атомов металла приводит к ослаблению сил связи между атомами металла вследствие заполнения разрыхляющих орбиталей в соответствующих  $d$ -зонах металла ( $p_e > 0$ ). Давление на

границе ячеек металла и кислорода, за исключением меди (для областей с  $r_0 > 1,45 a_0$ ,  $a_0$  — боровский радиус) и серебра, имеет отрицательное значение ( $p_{tot} < 0$ ), следовательно, между атомами металла и кислорода существует взаимное притяжение за счет ионной составляющей связи.

Как видно из рис. 1, в серебре и в меди (для  $r_0 > 1,45 a_0$ ) давление на границе ячеек металла и кислорода положительно,  $p_{tot} > 0$ , следовательно, между атомами металла и кислорода отсутствует химическая связь. Это значит, что в серебре атомы кислорода могут свободно мигрировать в кристаллической решетке, вследствие этого оно проницаемо для кислорода. Подобная ситуация возможна в меди только для областей с достаточно разуплотненной структурой ( $r_0 > 1,45 a_0$ ).

Исходя из модельных расчетов образования соединений в системе медь—кислород, можно предположить, что при определенных параметрах межузельных пор в кристаллической решетке меди диффузия атомов кислорода в объем медной матрицы и в самом объеме будет облегчена не только большим размером дефектов, но и меньшим химическим взаимодействием между атомами меди и кислорода. Это способствует увеличению растворимости кислорода в дефектной кристаллической решетке меди. Известно, что  $\text{CuO}$  является нестехиометрическим соединением. С ростом концентрации реагирующих веществ, обусловленной увеличением растворимости кислорода в дефектной кристаллической решетке меди, естественно предположить, что возможно образование оксида меди с повышенным содержанием кислорода по сравнению с оксидом меди, полученным на основе равновесной кристаллической решетки.

В гальванических покрытиях наряду с нарушениями кристаллической решетки (вакансии, дислокации) часто встречаются и макроскопические дефекты (поры, пустоты, трещины). После гальванического нанесения на деталь слоя меди следует заключительный отжиг при температуре  $300^\circ\text{C}$ . При отжиге на границе раздела фаз  $\text{Al}(\text{Al}_2\text{O}_3)\text{—Cu}$  кроме диффузии основных компонентов алюминия и меди будет происходить и диффузия кислорода в медное покрытие. В результате повышенной диффузионной подвижности атомов кислорода в дефектной медной матрице возможно образование его локальных сегрегаций как растворенных в решетках меди, так и заключенных во входящих в этот объем дефектах. В этих областях его концентрация может превысить предельную растворимость и стать причиной выделения оксидной

фазы. Оксидные превращения протекают с заметным объемным эффектом, что может привести к хрупкому разрушению покрытия. Кроме того, в местах внутренней локализации кислород способен развивать давления, приводящие к разрушению покрытия, что особенно проявляется при понижении температуры.

Таким образом, при нанесении медного покрытия на алюминиевые сплавы очень важно добиться полного удаления оксидного слоя с поверхности изделия. Пассивность устраняют электроположительные металлы, поэтому алюминиевые сплавы необходимо легировать медью. На зернах твердого раствора Al—Cu и включениях медьсодержащих интерметаллидов защитная оксидная пленка не образуется. Однако в алюминиевых сплавах кроме меди присутствуют примеси Si и Fe, которые способствуют пассивации алюминия, к тому же Fe связывает медь, образуя фазу  $(\text{FeCu})\text{Al}_6$ ;  $\text{FeCuAl}_7$ . Влияние Fe можно уменьшить, вводя в состав сплава Ni, который вытесняет медь, образуя фазу  $\text{FeNiAl}_9$ .

Однако надо иметь в виду следующее. При нагреве сплава выше температуры гомогенизации ( $\approx 480^\circ\text{C}$ ) медь находится в твердом растворе. При закалке этот раствор сохраняется. Но если затем сплав нагреть выше  $120^\circ\text{C}$ , то преимущественно вдоль границ зерен выделяются интерметаллиды  $\text{CuAl}_2$ . В результате участки, примыкающие к интерметаллидам, обедняются медью. При этом границы зерен становятся анодами по отношению к зернам, а сплав приобретает склонность к межкристаллитной коррозии. Поэтому на практике сплав необходимо закалять примерно от  $480^\circ\text{C}$ , а затем наносить покрытие или дополнительно состарить его при комнатной температуре, чтобы обеспечить более равномерное выделение интерметаллидов  $\text{CuAl}_2$  в кристаллической решетке. При этом следует учитывать, что в процессе гальванического нанесения медного покрытия в поверхностном слое покрываемой поверхности оседающие атомы меди вступают в химическое взаимодействие с атомами основы. Поскольку главным компонентом основы является алюминий, оценим влияние внедренных в кристаллическую решетку алюминия атомов меди на характер межатомных взаимодействий в поверхностном слое. При внедрении атома меди в кристаллическую решетку алюминия произойдет перераспределение электронной плотности в сторону ее повышения в ячейке атома меди и понижения в ячейке атома алюминия. Сила связи в кристаллической решетке алюминия вблизи примесного атома меди уменьшится. Это связано с увеличением заполнения  $3d_0$  — полосы меди, в которой электроны на-

ходятся в антисвязывающем состоянии, и уменьшением заполнения  $p$ -полосы алюминия, в которой электроны находятся в связывающем состоянии. Это приведет к ослаблению сил межатомного взаимодействия в кристаллической решетке алюминия, иными словами, к разрыхлению покрываемой поверхности, и осаждаемая медь будет иметь плохое сцепление с основой.

При осаждении никеля между атомами алюминия и никеля возникает ионная компонента связи в результате перераспределения электронной плотности, что обуславливает достаточно прочную связь в поверхностном слое основы и обеспечивает хорошее сцепление основы и осаждаемого никеля. Это широко применяется на практике.

Таким образом, для устранения пассивирующей пленки на поверхности алюминиевого сплава крайне желательно вводить в состав сплава электроположительный металл, в частности медь. Выполненные исследования по влиянию химического состава силуминов на адгезионную прочность медного покрытия, полученного при гальваническом осаждении меди без никелевого подслоя, привели к положительному результату. Наилучшие показатели получены на образцах из сплава АК5М4. Из типового технологического процесса меднения исключается операция никелирования. Дополнительно в технологию меднения вводится операция термообработки по режимам, обеспечивающим снятие напряжений и равномерное выделение включений медьсодержащих фаз.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Вороинов А. И., Гандельман Г. М., Подвальный В. Г.* Электронные энергетические спектры и уравнения состояния твердых тел при высоких давлениях и температурах // *Успехи физ. наук.* — 1970. — Т. 100. — Вып. 2. — С. 193—224.
2. *Беляев В. И., Боровик Ф. Н., Масаковская А. С.* О природе химической связи в зоне соединения биметалла титан—медь // *Физика и химия обработки материалов.* — 1988. — № 2. — С. 93—97.