

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
«Ивановский государственный химико-технологический университет»

Т.В.Ершова, М.А.Матюшин, Т.Ф.Юдина

**ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ**

Учебное пособие

Иваново 2018

УДК 621.357.7

Ершова, Т.В. Гальванические покрытия электроотрицательных металлов и сплавов: учеб.пособие/ Т.В.Ершова, М.А.Матюшин, Т.Ф.Юдина; Иван. гос. хим. - технол. ун-т.– Иваново,2018.-59 с.

В учебном пособии изложены основные приемы и особенности модифицирования поверхности электроотрицательных металлов – титана, алюминия, магния и цинковых сплавов перед нанесением различных защитно-декоративных и функциональных покрытий. Рассмотрены составы электролитов и режимы осаждения для наиболее часто применяющихся в промышленности электрохимических и химических покрытий.

Предназначено для студентов-магистрантов, обучающихся по направлению подготовки «Химическая технология», изучающих дисциплину «Новые химические и электрохимические методы осаждения покрытий на диэлектрики и металлы». Пособие будет полезно так же студентам, обучающимся по программе бакалавриата при изучении курса «Функциональная гальванотехника».

Табл.17 . Ил 6. Библиогр.: 17назв.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета.

Рецензенты:

кафедра аналитической химии Ивановского государственного химико-технологического университета;
доктор химических наук Батов Д.В.(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

© Ершова Т.В., Матюшин М.А., Юдина Т.Ф.,2018

© ФГБОУ ВО «Ивановский государственный

химико-технологический университет», 2018

ВВЕДЕНИЕ

В современной технике большой удельный вес занимают легкие и тугоплавкие сплавы. Алюминий, магний и титан имеют несравненно большее распространение в земной коре, чем многие другие металлы, издавна применяющиеся для разнообразных технических целей. Кроме того, легкие сплавы обладают такими ценными свойствами, которые во многих случаях делают их незаменимыми.

В настоящее время по объему производства из всех легких и прочих металлов, исключая железо, на первом месте стоит алюминий. В крупных промышленных странах наблюдается дальнейшая тенденция к увеличению его производства. Промышленное производство титана началось позднее, чем алюминия и магния, но по темпам роста оно значительно превосходит производство этих металлов, что объясняется рядом ценных свойств титана.

На титан, который отличается высокой коррозионной стойкостью, гальванические покрытия наносят, главным образом, в специальных целях для улучшения его физических и других свойств.

На изделия из алюминиевых, магниевых, цинковых сплавов гальванические покрытия наносят в защитных и защитно-декоративных целях, а также для придания различных функциональных свойств.

При нанесении гальванических покрытий на электроотрицательные металлы и сплавы возникают определенные затруднения, связанные в основном с наличием на их поверхности трудноудаляемой оксидной пленки и резко отрицательным электродным потенциалом. Эти факторы способствуют ухудшению качества гальванических покрытий и препятствуют прочному сцеплению их с поверхностью изделия.

Преодоление затруднений в процессе нанесения металлических покрытий электролитическим методом на перечисленные выше металлы и их сплавы осуществляется следующими принципиально различными методами:

- 1) модифицированием поверхности с целью изменения ее свойств (например, нанесением пленки контактного металла, анодным оксидированием);
- 2) подбором состава электролита и режимов электролиза, которые обеспечивают прочное сцепление металлического осадка с основой.

1. НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАН

1.1. Свойства и области применения титана

Легкий, прочный титан и его сплавы отличаются высокой коррозионной устойчивостью в атмосферных условиях, а также рядом других ценных физико-химических свойств, обуславливающих незаменимость титановых конструкций в особо жестких условиях эксплуатации. К отрицательным свойствам титана относятся: значительный коэффициент трения, низкая тепло- и электропроводность, плохая паяемость, коррозия при высоких температурах. Нанесение различных химических и электрохимических покрытий на промышленные титановые сплавы позволяет повысить их износо- и жаростойкость, увеличить электропроводность и обеспечить возможность пайки отдельных деталей и узлов. Анодное оксидирование, химическое травление и полирование способствуют улучшению декоративных, антифрикционных и других рабочих характеристик[1-3].

Ценные свойства материала обеспечивают довольно широкий спектр сфер его применения. Так, в больших объемах сплавы титана используются в авиастроении, ракетостроении (каркасные детали, обшивка, топливные баки, детали реактивных двигателей, диски и лопатки компрессоров, детали воздухозаборника), в судостроении (обшивка корпусов судов и подводных лодок, сварные трубы, гребные винты, детали насосов и др.).

Сплавы титана с никелем нашли применение в медицине. Такие соединения имеют уникальные свойства, в частности, обладают памятью

формы. Из титана изготавливают медицинские инструменты, наружные и внутренние протезы, внутрикостные фиксаторы, зажимы и др.

Технический титан используют в производстве клапанов, трубопроводов, насосов, змеевиков, арматуры и других изделий, создаваемых для эксплуатации в агрессивных условиях. В строительстве широко используется сплав титана с цинком, который характеризуется высокими механическими показателями и устойчивостью к коррозии, отличается высокой жесткостью и пластичностью.

В гальванотехнике используют ванны для хромирования, анодные корзины, теплообменники, трубопроводы, подвески и др. из титановых сплавов.

Таким образом, разнообразные ценные свойства титана позволяют активно использовать его в самых широких сферах – от изготовления труб и кровли до медицинского протезирования и построения космических аппаратов.

1.2. Марки титановых сплавов

Отечественная промышленность выпускает технический титан марок ВТ1-00 и ВТ1-0, содержащий около 99,5 % Ti . Технический титан обладает низкой прочностью, высокой пластичностью и вязкостью.

Для повышения механических свойств титан легируют алюминием, магнием, ванадием, молибденом и другими элементами. Титановые сплавы поставляются в виде листов, труб, прутков, проволоки, поковок, отливок. Сплавы достаточно технологичны – хорошо льются, обрабатываются давлением, свариваются дуговой сваркой в атмосфере защитных газов, но плохо обрабатываются резанием (вязкие).

К *деформируемым* относят целый ряд сплавов, представленных в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав титана и сплавов титановых деформируемых по ГОСТ 19807-91, %

Марка сплава	Ti	Al	V	Mo	Sn	Zr	Mn	Cr	Si	Fe	O	H	N	C	Прочие примеси
BT1-00	Основа	-	-	-	-	-	-	-	0,08	0,15	0,1	0,008	0,04	0,05	0,1
BT1-0	То же	-	-	-	-	-	-	-	0,1	0,25	0,2	0,01	0,04	0,07	0,3
BT1-2	" -	-	-	-	-	-	-	-	0,15	1,5	0,3	0,01	0,15	0,1	0,3
OT4-0	" -	0,4-1,4	-	-	-	0,3	0,5-1,3	-	0,12	0,3	0,15	0,012	0,05	0,1	0,3
OT4-1	" -	1,5-2,5	-	-	-	0,3	0,7-2,0	-	0,12	0,3	0,15	0,012	0,05	0,1	0,3
OT4	" -	3,5-5,0	-	-	-	0,3	0,8-2,0	-	0,12	0,3	0,15	0,012	0,05	0,1	0,3
BT5	" -	4,5-6,2	1,2	0,8	-	0,3	-	-	0,12	0,3	0,2	0,015	0,05	0,1	0,3
BT5-1	" -	4,3-6,0	1	-	2,0-3,0	0,3	-	-	0,12	0,3	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3
BT6	" -	5,3-6,8	3,5-5,3	-	-	0,3	-	-	0,1	0,6	0,2	0,015	0,05	0,1	0,3
BT6с	" -	5,3-6,5	3,5-4,5	-	-	0,3	-	-	0,15	0,25	0,15	0,015	0,04	0,1	0,3
BT3-1	" -	5,5-7,0	-	2,0-3,0	-	0,5	-	0,8-2,0	0,15-0,40	0,2-0,7	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3
BT8	" -	5,8-7,0	-	2,8-3,8	-	0,5	-	-	0,20-0,40	0,3	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3
BT9	" -	5,8-7,0	-	2,8-3,8	-	1,0-2,0	-	-	0,20-0,5	0,25	0,15	0,015	0,05	0,10	0,3
BT14	" -	3,5-6,3	0,9-1,9	2,5-3,8	-	0,3	-	-	0,15	0,25	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3

BT20	" -	5,5-7,0	0,8-2,5	0,5-2,0	-	1,5-2,5	-	-	0,15	0,25	0,15	0,015	0,05	0,1	0,3
BT22	" -	4,4~5,7	4,0-5,5	4,0-5,5	-	0,3	-	0,5-1,5	0,15	0-5-1,5	0,18	0,015	0,05	0,1	0,3
ПТ-7М	" -	1,8-2,5	-		-	2,0-3,0	-	-	0,12	0,25	0,15	0,006	0,04	0,1	0,3
ПТ-3В	" -	3,5-5,0	1,2-2,5	-	-	0,3	-	-	0,12	0,25	0,15	0,006	0,04	0,10	0,3
АТЗ	" -	2,0-3,5		-	-	-	-	0,2-0,5	0,20-0,40	0,2-0,5	0,15	0,008	0,05	0,1	0,3

Массовая доля элементов максимальная, если не приведены пределы.

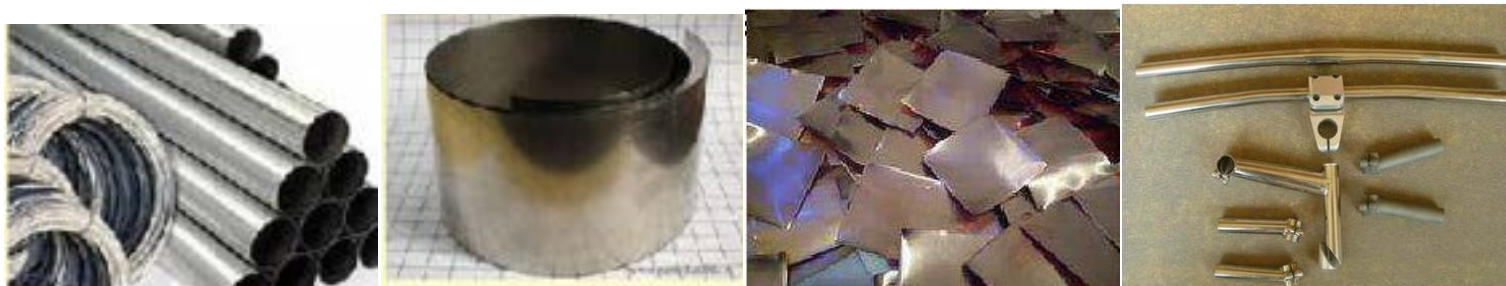


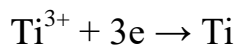
Рис.1. Изделия из титановых сплавов

Литейные сплавы имеют в конце марки букву *Л* и отличаются повышенной жидкотекучестью за счет введения специальных добавок (BT5Л, BT6Л, BT14Л).

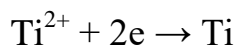
1.3. Способы подготовки титана перед нанесением покрытий

1.3.1. Травление

Стандартный электродный потенциал титана E_{Ti}^0 для реакции



равен $-1,21В$, а для процесса



составляет $-1,63 В$ [1].

Титан является активным металлом.

Получение различных видов покрытий на титане и его сплавах сопряжено с большими трудностями из-за наличия на поверхности металла оксидной пленки, которая после удаления легко восстанавливается. Состав и толщина этой пленки определяются условиями предварительной обработки сплава и поэтому могут изменяться от значительных по толщине слоев окалина до тонких естественных оксидных пленок. Оксиды препятствуют надежному сцеплению титановой основы с осажденным покрытием. Это обстоятельство требует специальных мероприятий по подготовке титановых сплавов перед покрытием, в результате которых происходит разрушение оксидной пленки и замена ее защитной пленкой, не препятствующей нормальному осаждению покрытия. По своей природе эти защитные пленки могут быть:

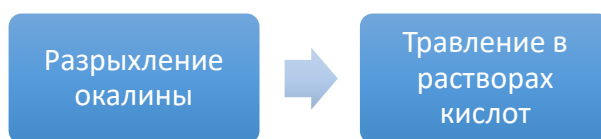
- 1) *гидридами* титана,
- 2) *фторидами* титана,
- 3) слоем *контактно-выделенного* металла,

а по способу получения:

- *химическими*,
- *электрохимическими*[2].

При нагревании деталей из титана, изготовленных горячей штамповкой и горячим деформированием в печах с воздушной атмосферой на поверхности титана образуется прочная пленка оксидов – окалина и подповерхностный

газонасыщенный слой. При травлении термообработанных титановых сплавов последовательно выполняют две операции:



Разрыхление окалины проводят обычно в концентрированных растворах едкого натра с добавкой нитрита натрия при высокой температуре:

Едкий натр 600÷700г/л

Нитрит натрия 150÷250 г/л

Температура ванны, °С 140÷150

Время выдержки, ч 2÷4

Травление заготовок и деталей осуществляют в растворах, содержащих серную, азотную и фтористоводородную кислоты (табл.2).

Таблица 2

Составы растворов и режимы обработки при травлении термообработанных титановых сплавов

№ п/п	Химический состав раствора*	Концентрация, мл/л	Режим травления	Примечание
1	2	3	4	5
1	H ₂ SO ₄	50÷70	Температура до 50°С; скорость травления 0,6÷0,8 мм/ч; воздушное перемешивание	Для сплавов ОТ4-1, ВТ5Л, ВТ8, ВТ9, ВТ20
	HF	60÷70		
	H ₂ O	Остальное		
2	HNO ₃	450÷550	Температура до 40 °С; скорость травления 0,5÷ 0,7 мм/ч; воздушное перемешивание	Для сплавов ВТ3-1, ВТ8, ВТ9
	HF	200÷300		
	H ₂ O	Остальное		

1	2	3	4	5
3	HNO ₃	600÷700	Температура до 30 °С; время обработки 5÷8 мин	Уменьшение степени наводороживания
	HF	180÷200		
	H ₂ O	Остальное		
4	HNO ₃	300÷350	Температура 18÷25 °С; время осветления 3÷5 мин	Уменьшение степени наводороживания
	HF	100÷150		
	H ₂ O	Остальное		

*Используются кислоты следующих плотностей, г/см³: H₂SO₄ – 1,84; HNO₃ – 1,4; HF – 1,13.

После обработки деталей в растворе №1 рекомендуется использовать раствор №4 с целью уменьшения степени наводороживания и удаления темного налета шлама. Поверхность титановых деталей после обработки в растворе №2 характеризуется меньшим наводороживанием и большей чистотой, а при последующем использовании раствора осветления №3 становится гладкой и блестящей [2,4].

Для обеспечения устойчивых режимов травления титановых сплавов (см. табл. 1) необходимы следующие условия:

- 1) отношение объема раствора к площади обрабатываемой поверхности, равное 4:1 (л/дм²);
- 2) ванны травления с наружным охлаждением;
- 3) механическое или воздушное перемешивание раствора.

Для травления титана и его сплавов с целью удаления естественных оксидных пленок применяют растворы кислот, составы которых приведены в табл.3[2,4]:

Составы растворов и режимы обработки для удаления естественных
оксидных пленок

Номер раствора	Химический состав раствора	Концентрация, г/л	Режим травления
1	HCl	420÷450	Температура 15÷30°C; продолжительность 60÷120 мин
2	H ₂ SO ₄	900÷950	Температура 70÷80°C; продолжительность 1÷20 мин
	NaCl	30÷40	
3	HNO ₃	130÷140	Температура 15÷30°C; продолжительность 5÷10 мин
	HF	40÷60	
	H ₂ SO ₄	80÷100	
4	HCl	120÷140	Температура 15÷30°C; продолжительность 0,5÷10 мин
	NaCl	45÷50	

Для повышения скорости, качества травления и получения равномерно шероховатой поверхности предлагается травить титан в растворе, содержащем 50÷500 г/л органической кислоты (щавелевой, лимонной или муравьиной) и 10÷600 г/л H₂SO₄.

Травление титана можно проводить в растворах на основе фторсодержащих солей или плавиковой кислоты [5], г/л:

1) NaF – 40÷50; HCl – 350÷400; HNO₃ – 80÷90; температура обработки 18÷25°C; время 3÷15 мин;

2) NaF – 30; HCl – 60; NaCl – 20; температура обработки 40÷50°C, время 3÷10 мин;

3) NH₄F·HF – 200÷220; H₂SO₄ – 40÷50; температура обработки 40÷50°C; время 3÷10 мин.

Известны электрохимические способы травления титана путем анодной обработки в растворах, г/л:

1) H₃PO₄ – 450÷500; HNO₃ – 30÷40; NaF – 40÷60;

2) $\text{H}_2\text{SO}_4 - 180 \div 200$; $\text{NaF} - 45 \div 50$.

Электролиз ведут при анодной плотности тока $1 \div 1,5 \text{ А/дм}^2$ и температуре $50 \div 70 \text{ }^\circ\text{C}$. Напряжение на ванне $15 \div 20 \text{ В}$, а при удалении толстых слоев окислов – до 60 В .

1.3.2. Нанесение защитных пленок

1.3.2.1. Формирование гидридной пленки

Наиболее распространенным и изученным является способ формирования гидридных пленок [6]. На подслое гидроксида титана можно наносить различные металлические покрытия как электрохимические, так и химические (хром, медь, никель, серебро). Гидридный слой на поверхности титана может быть сформирован в вакууме, а также в ходе электрохимической и химической обработки в смесях кислот. Гидрид титана устойчив на воздухе и в водных растворах, что позволяет допускать небольшой перерыв между операциями формирования гидридного слоя и осаждения металла. Однако следует избегать его контакта с окислителями, в присутствии которых он быстро разрушается и поверхность титана пассивируется по реакции:



где Ox , Red — окисленная и восстановленная форма соответственно;

$$0 < x < 2, 0 < y < 2.$$

Выбор растворов и режимов обработки при химическом формировании гидридного слоя зависит от марки титанового сплава и от природы осаждаемого металла. Применяемые составы приведены в табл. 4[6].

Составы растворов для формирования гидридной пленки на деталях
из титановых сплавов

Номер раствора	Составы растворов для активирования	Концентрация, г/л	Режим активирования	Назначение
1	H ₂ SO ₄ (1,84г/см ³)	900÷1100	Температура 18÷25°С; время 40÷60 мин; скорость съема 3÷5 мкм/ч	Для гидридной обработки титановых сплавов α- и α+β-структуры ВТЗ-1, ВТ20, ВТ8, ВТ9, ОТ4-1
	HCl (1,19 г/см ³)	15÷30		
2	H ₂ SO ₄ (г/см ³ 1,84)	450÷600	Температура 18÷25°С; время 60÷90 мин; скорость съема 4÷7 мкм/ч	
	HCl (1,19 г/см ³)	200÷220		

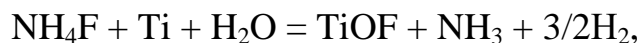
1.3.2.2. Формирование фторидной пленки

С целью нанесения промежуточных фторидных пленок используют растворы состава:

1)	CH ₃ COOH (ледян.)	875г/л
	HF (40%)	125 мл/л
i _A =2 А/дм ² ; U=2÷3В; катоде – нержавеющая сталь		

2)	HF	15 об. %
	Этиленгликоль	79 об. %
	H ₂ O	6 об. %
T=55÷60 °С; i _A =5,4 А/дм ² ; τ=15÷30 мин. Катоды – графит или никель		

Фторидная пленка может быть сформирована в растворе фтористого аммония с добавлением фторидов цинка, никеля или кобальта до насыщения. При травлении титан медленно растворяется с выделением аммиака и водорода по реакции:



причем на пленке TiOF контактно осаждается металл (Zn, Ni или Co)[6].

1.3.2.3. Нанесение контактного слоя металла

В табл. 5 представлены составы для подготовки титана под гальванические покрытия путем нанесения промежуточного слоя никеля [2, 6].

Таблица 5

Составы растворов для нанесения слоя никеля перед гальваническим осаждением покрытий на титан и его сплавы

Компоненты, г/л	Раствор №1	Раствор №2	Раствор №3	Раствор №4
NiCl ₂ ·6H ₂ O	40÷50	22÷23	20÷30	220÷240
HF (48 %)	50÷70	—	—	
H ₃ PO ₄ (85 %)	830÷850	—	—	
NaH ₂ PO ₄	—	24÷25	—	
KF	—	—	5÷10	
NaF	—	0,5	—	
CH ₃ CH ₂ COOH (пропионовая кислота)	—	2,2	—	
CH ₂ NH ₂ COOH(гликокол)	—	—	15÷25	
CH ₃ CH(OH)COOH (молочная кислота)	—	30	—	
HCl(1,19г/см ³)	—	—	—	70÷100
Режим использования				
температура, °С	50	88÷92	18÷25	18÷25
pH	2÷4,6		3	
время обработки, мин	0,3÷0,6	60÷80	5÷6	
плотность тока, А/дм ²	—	—	—	4÷5, выдержка без тока 2÷3 мин, под током 3÷5 мин

Промежуточную цинковую пленку можно наносить в растворе, содержащем 20 г ZnF_2 , 40 мл HF (40 %) и 800 мл этиленгликоля, при катодной плотности тока 1 А/дм² в течение 5 мин.

Можно активировать поверхность титана VT1-0 путем нанесения гидридно-цинковой пленки в растворе, содержащем 800 мл этиленгликоля, 200 мл HF (48 %) и 100 г ZnF_2 при температуре 15÷30 °С в течение 1÷2 минут [6]. После травления на поверхности формируется черная гидридная пленка с включениями металлического цинка, обеспечивающая прочное сцепление с основой медных покрытий.

1.4. Осаждение химических и электрохимических покрытий

1.4.1. Анодное оксидирование

Одной из целей применения анодного оксидирования в отношении титановых сплавов является защита резьбовых соединений от заедания при свинчивании, поскольку применение обычных смазок не может полностью устранить дефект налипания и образования задиров при работе пар трения. При анодном оксидировании протекают два процесса: образование оксидной плёнки на сплаве и её растворение с наружной стороны. Необходимым условием роста плёнки является возникновение пор в результате взаимодействия плёнки с раствором электролита и протекания тока.

Анодирование титановых сплавов ведут в растворе H_2SO_4 (180÷200 г/л) при плотности тока 10÷12 А/дм² в течение 10÷15 мин, в растворе $H_2C_2O_4$ (50÷55 г/л) при плотности тока 1÷1,5 А/дм² в течение 50÷60 мин. Цвет анодной плёнки зависит от состава сплава.

1.4.2. Химическое никелирование

Осаждение никеля химическим способом, точнее сплава никеля с фосфором, производится в кислых (рН=5,5) или щелочных (рН=9,0) растворах,

содержащих соли никеля, гипофосфит натрия и органические соединения, которые препятствуют изменению концентрации водородных ионов, образующихся в ходе реакции, и повышают скорость процесса. Особенностью процесса восстановления никеля является его каталитический характер. И поэтому его осаждение происходит только на поверхности тех металлов, которые являются катализаторами [7].

Детали проходят последовательно следующие операции:



Перед химическим никелированием необходима специальная подготовка титановых сплавов: чаще всего – пескоструйная обработка, химическое или электрохимическое активирование. Пескоструйная обработка приводит к образованию на поверхности титана более тонкой, чем обычная, естественной пленки, поверхность металла становится более активной и оказывает каталитическое действие на реакцию восстановления никеля. Песок используют кварцевый или электрокорундовый с размером частиц не более 0,3 мм. Пескоструйная обработка должна снять следы предыдущей механической обработки. При этом чистота поверхности снижается на 1÷1,5 класса.

Активирование поверхности титановых сплавов проводят в смеси серной и соляной кислот (см. табл. 4, раствор 1 или 2). Скорость съема металла в указанных растворах составляет в среднем $2\div 7$ мкм/ч, время обработки — $40\div 60$ мин, температура раствора $18\div 25^{\circ}\text{C}$. В 1 л раствора можно обрабатывать $5\div 10$ дм² поверхности деталей из титановых сплавов. В результате травления на поверхности титановых деталей образуется рыхлая пленка гидридов титана темно-серого цвета. Дальнейшее осаждение химического никеля производят после тщательной промывки деталей в холодной воде. Разрыв по времени между пескоструйной операцией и травлением должен быть минимальным (не более 1 ч), а между формированием гидридной пленки химическим никелированием – $10\div 20$ мин.

В тех случаях, когда применение гидридной обработки не представляется возможным (точные размеры, узловые детали и т. п.), производят осаждение химического никеля на титановые сплавы после пескоструйной обработки поверхности с последующей обработкой в ванне предварительного никелирования («никелевая затяжка») нержавеющей сталей (см. табл. 5, раствор 4) или по пленке контактно-осажденного никеля (см. табл. 5, раствор 3). Прочность сцепления никелевого покрытия с деталями из титановых сплавов, прошедших активирование в составе 3, составляет 100 МПа, а после обработки в растворе 4 – 50 МПа.

Химическое никелирование на титановых сплавах начинается только при температуре 70°C . Интенсивность осаждения резко возрастает с увеличением температуры, однако при температурах выше 95°C возможно выпадение осадка порошкообразного никеля, поэтому практически процесс проводится в узком интервале температур $90\pm 2^{\circ}\text{C}$.

Процесс химического никелирования ведут в растворах, обеспечивающих скоростное осаждение покрытия в течение $3\div 4$ ч в одной ванне. Состав растворов:

Раствор 1

Хлористый никель	20 г/л
Гипофосфит натрия	20 г/л
Уксуснокислый натрий	10 г/л
Уксусная кислота	4÷5 мл/л
Тиомочевина	0,002÷0,003 г/л

Раствор 2

Хлористый никель	20÷30 г/л
Гипофосфит натрия	10÷20 г/л
Уксуснокислый натрий	10÷15 г/л
Гликокол	15÷20 г/л
Тиомочевина	0,002÷0,003 г/л

Температура растворов $90 \pm 2^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 4,5 \div 5,5$, скорость никелирования $15 \div 25$ мкм/ч, плотность загрузки $1 \div 2$ дм²/л.

Введение в раствор тиомочевины в качестве стабилизирующей добавки и гликокола в качестве лиганда позволяет увеличить время работы раствора без разложения до $6 \div 8$ ч, а выход металлического никеля – в 2 раза.

Для обеспечения стабильности химического состава раствора и поддержания постоянной скорости осаждения покрытия используется корректирующий состав, состоящий из растворов хлористого никеля – 300 г/л и гипофосфита натрия – 600 г/л. На 1 л рабочего раствора в процессе работы через каждые $30 \div 60$ мин вводят $20 \div 25$ мл указанного корректирующего состава. Поскольку поддержание значения pH в растворах существенно сказывается на скорости и стабильности ванны химического никелирования, в процессе работы осуществляют корректировку кислотности по показаниям pH -метра.

Обычно для повышения антифрикционных свойств титановых сплавов на трущиеся поверхности наносят покрытие толщиной $0,04 \div 0,06$ мм, которое в

дальнейшем подвергается механической доработке шлифованием или притиркой для получения заданной чистоты и геометрии. Окончательный слой антифрикционного покрытия составляет $0,015 \div 0,025$ мм.

При химическом никелировании в указанных растворах на обрабатываемой поверхности осаждается сплав, представляющий собой твердый раствор никеля с $9 \div 10\%$ фосфора. Твердость такого сплава после осаждения составляет $4500 \div 5500$ МПа. Термообработка – нагрев при 350 °С в течение $1,5$ ч – приводит к повышению твердости до $8000 \div 9000$ МПа, улучшению адгезионных свойств покрытия с титановым сплавом.

Химическое никелирование почти не влияет на прочностные характеристики титановых сплавов, но резко снижает их предел выносливости. Снижение это составляет для сплава ВТЗ-1 примерно 30% (с 450 МПа без покрытия до 300 МПа– с покрытием).

Применение химического никелирования позволяет улучшить антифрикционные свойства и повысить износостойкость таких деталей из титановых сплавов, как плунжерные пары, штоки, фрикционные муфты при обеспечении снижения массы и увеличении прочности конструкций.

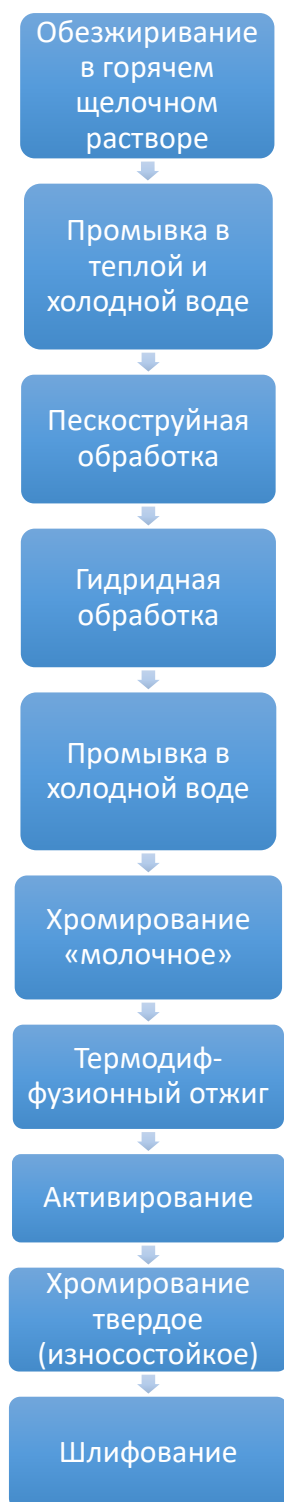
1.4.3. Хромирование

Хромирование деталей из титановых сплавов осуществляется для повышения поверхностной твердости, износостойкости и снижения коэффициента трения трущихся пар «титан — титан», «титан — сталь».

Поступающие на хромирование детали из титановых сплавов ВТ8, ВТ9 и ВТЗ-1 проходят термическую обработку для снятия механических напряжений, пескоструйную обработку и гидридную обработку в растворах 1 и 2 (см. табл. 4). В процессе хромирования на поверхность титановых деталей наносится блестящий износостойкий хром, под которым располагается тонкий малонапряженный слой «молочного» хрома, прочно связанный диффузионным

промежуточным слоем с основным металлом. Общая толщина двухслойного покрытия составляет $0,06 \div 0,08$ мм.

Для обеспечения осаждения и качественного сцепления хромового покрытия с основным металлом используют следующую технологическую схему:



Гидридная обработка проводится непосредственно перед процессом хромирования. Перерыв между указанными операциями не должен превышать 20 мин.

Состав электролита для «молочного» хромирования, г/л:

Хромовый ангидрид	220÷250
Серная кислота	2,2÷2,5
Трехвалентный хром	не более 5
Железо	не более 10
Температура	73±3 °С
Рабочая плотность тока	40÷45 А/дм ²

Детали, загруженные в ванну на подвесках, выдерживают без тока 2÷3 мин для прогрева, далее на 2÷3 мин устанавливали плотность тока 130÷150А/дм² (толчок тока). В течение 2÷3 мин плотность тока снижают до 40÷45А/дм². Продолжительность хромирования 45÷60 мин. Покрытие «молочный хром» получается сплошное, ровное, матовое, толщиной 0,010÷0,015 мм.

Для улучшения прочности сцепления хрома с основным металлом детали покрытие «молочный хром» подвергается термообработке

в вакууме при температуре $850\pm 10^{\circ}\text{C}$ в течение 1 ч. С целью уменьшения окисления хромированного титана отжиг проводят в контейнерах, заполненных титановой стружкой, предварительно отожженной в вакууме.

Образующийся на хромированной поверхности после термодиффузионного нагрева оксидный слой удаляется пескоструйной обработкой мелким корундовым песком при давлении $0,15\div 0,20$ МПа.

Активирование «молочного» хромового покрытия перед осаждением износостойкого хрома рекомендуется производить в 20%-м растворе серной кислоты при температуре $20\div 30^{\circ}\text{C}$ в течение $30\div 40$ с.

Твердое износостойкое хромовое покрытие толщиной до 0,1 мм наносят в указанном электролите при температуре $58\pm 2^{\circ}\text{C}$ и плотности тока $45\div 50$ А/дм².

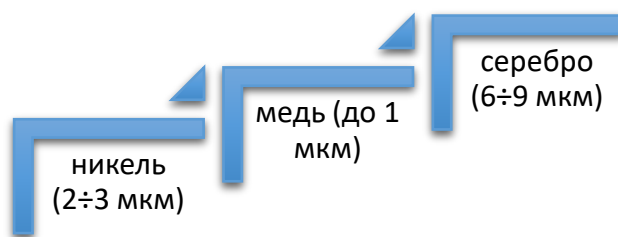
После загрузки деталей в ванну для износостойкого хромирования и их прогрева ($1\div 2$ мин) проводят анодное активирование при плотности тока $15\div 20$ А/дм² в течение $10\div 15$ с, а затем переключение тока на прямой. В начальный момент электролиза плотность тока устанавливается не более 15 А/дм² и в течение $3\div 4$ мин поднимается до заданной по режиму. Время хромирования – $3\div 4$ ч. Хромовое покрытие на титановых сплавах получается сплошным, ровным, серебристо-матового цвета[2].

1.4.4. Электрохимическое никелирование, меднение и серебрение

Осаждение гальванического никеля на титановые сплавы ВТЗ-1, ВТ8, ВТ-20, ВТ5Л рекомендуется для улучшения антифрикционных свойств, используется в качестве подслоя при меднении, серебрении, а также для соединений титановых деталей методом пайки.

Меднение и серебрение используется для обеспечения антифрикционных свойств деталей из титановых сплавов, работающих на трение скольжения, и крепежных деталей, работающих на свинчивание.

В случае меднения и серебрения крепежных деталей наносят слой меди (3÷6 мкм) или серебра (6÷9 мкм) для сплавов, работающих при температуре до



300 °С. Для крепежных деталей, эксплуатируемых при температурах выше 300 °С, наносят комбинированное покрытие.

При этом осаждение гальванических покрытий производится после предварительного активирования в растворах 1, 2, 3 (см. табл. 2) и пескоструйной обработки.

Общие требования по подготовке деталей из титановых сплавов, поступающих на гальванические покрытия, аналогичны требованиям, предъявляемым к деталям, подвергаемым химическому никелированию и хромированию. Разрыв по времени между операциями должен быть не более 15 мин. Дальнейшее осаждение никелевого покрытия производят из электролита следующего состава, г/л:

Никель сернокислый	140÷200
Натрий сернокислый	50÷100
Борная кислота	20÷30
Натрий хлористый	5÷10
Магний сернокислый	10÷30

Режим осаждения:

Начальная плотность тока (1÷2 мин)	2 А/дм ²
Рабочая плотность тока	0,5÷1,0А/дм ²
Скорость осаждения	8÷10 мкм/ч
Температура	18÷25°С
рН	5,2÷5,8

Осаждение меди производят из цианистого электролита состава, г/л:

Медь цианистая	20÷40
Натрий цианистый	5÷15
Натрий углекислый	50÷80
Натрий сернокислый	5÷7

Режим осаждения:

Начальная плотность тока (1÷2 мин)	2÷3 А/дм ²
Рабочая плотность тока	1÷2 А/дм ²
Скорость осаждения	10÷12 мкм/ч
Температура	20÷30 °С
рН	10÷11
Режим реверсирования тока	$\tau_K:\tau_A=15:3$

Для серебрения используют электролит следующего состава, г/л:

Серебро (из расчета на металл)	20÷30
Калий цианистый	45÷80
Калий углекислый	20÷50

Режим осаждения:

Плотность тока	0,5 А/дм ²
Загрузка деталей	под током
Скорость осаждения	10÷15 мкм/ч
Температура	20÷30 °С

Для улучшения прочности сцепления никелевых, медных и серебряных покрытий с титановой основой и контроля качества сцепления все детали

проходят термическую обработку на воздухе при температуре $210 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение одного часа.

Опыт работы по осаждению медных, никелевых и серебряных покрытий на титановых деталях из сплавов ВТЗ-1, ВТ8, ВТ9, ВТ20, ОТ4-1 показал, что по указанной технологии получают покрытия хорошего качества, внешнего вида, с высокими значениями технологических характеристик[2].

1.5. Новые аспекты предварительной подготовки титана перед нанесением гальванических покрытий

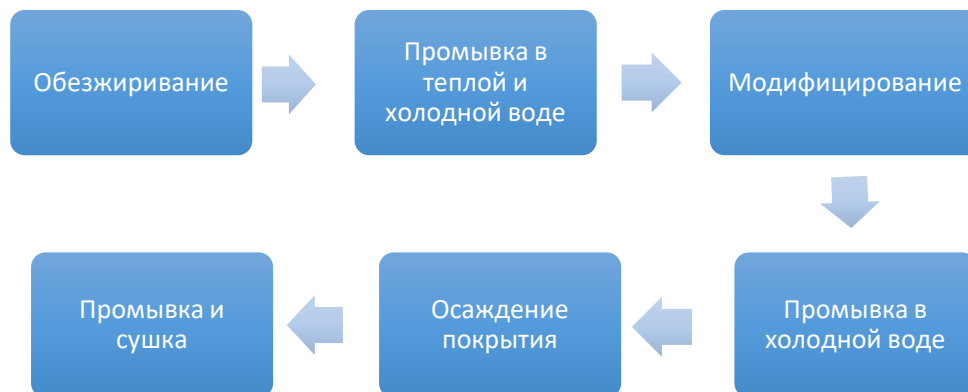
Существующие технологии нанесения покрытий на титан обладают рядом недостатков.

- ✓ Значительное количество предварительных операций. Это связано с удалением поверхностных оксидов, препятствующих хорошему сцеплению покрытий с основой.
- ✓ Используемые растворы, как правило, представляют собой концентрированные кислоты, что, будучи небезопасным с экологической точки зрения, существенно ухудшает условия труда.
- ✓ Предварительное осаждение подслоев никеля и меди. Коррозия в жестких условиях эксплуатации при нарушении сплошности может привести к отслоению всего покрытия за счет растворения подслоя более отрицательного металла.

В связи с указанными недостатками представляет интерес разработка малооперационных схем нанесения гальванических покрытий на титановые сплавы.

В ИГХТУ на кафедре «Технологии электрохимических производств» разработан способ подготовки поверхности титана перед химическим и электрохимическим серебрением путем модифицирования его оксидной пленки. В отличие от общепринятых способов его сущность заключается не в удалении поверхностного оксида и замене его на пленку иного состава в

концентрированных растворах кислот, а в разрыхлении оксида травильным агентом для последующего внедрения восстановителя – гипофосфита натрия. В этом случае последовательность операций будет выглядеть следующим образом[8,9]:



В результате адсорбции восстановителя поверхность приобретает каталитические свойства по отношению к реакции восстановления металла в момент погружения образца в электролит. В качестве травильного агента использовали фторид-ионы, известные своим коррозионным воздействием на пассивные пленки на металлах. Растворы для химического и электрохимического серебрения представлены в табл.6.

Метод можно использовать не только для осаждения серебра, но и для химического и электрохимического меднения, никелирования, а также электрохимического оловянирования.

Таблица 6

Составы растворов химического и электрохимического серебрения

Компонент	Раствор химического серебрения	Раствор электрохимического серебрения
	Концентрация, г/л	
AgNO ₃	5÷6,8	19
K ₄ Fe(CN) ₆ ·3H ₂ O	-	25÷30
Na ₂ CO ₃ (безводный)	-	10÷15
Триэтаноламин	250	-
H ₂ O	до 1 л	до 1 л
i, А/дм ²	-	0,025(предварительное серебрение) 0,1 (основное серебрение)

Составы растворов химического и электрохимического меднения представлены в табл. 7.

Таблица 7

Составы растворов химического и электрохимического меднения

Компонент	Раствор химического меднения	Раствор электрохимического меднения
	Концентрация, г/л	
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	20	250
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (изопропиловый спирт)	30	-
NaOH	25	-
ТЭА	20	-
CH_2O , мл/л	50	-
H_2SO_4	-	27 мл/л
NaCl	-	0,04
Лимеда Л-2Л	-	4÷6
H_2O	до 1 л	до 1 л
i , А/дм ²	-	3

Составы растворов химического и электрохимического никелирования представлены в табл. 8.

Таблица 8

Составы растворов химического и электрохимического никелирования

Компонент	Раствор химического никелирования	Раствор электрохимического никелирования №1	Раствор электрохимического никелирования №2 (матовое никелирование)
	Концентрация, г/л		
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	23	-	-
$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-	200	170
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (лимонная кислота)	40	-	-
NH_4Cl	35	-	-
$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	18	-	-
$\text{NH}_3(25\%)$	40 мл/л	-	-
H_3BO_3	-	25	30
NaF	-	2	

Окончание табл.8			
NaCl	-	2	35
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	-	-	70
C ₃ H ₅ (OH) ₃ (глицерин)	-	10	-
H ₂ O	до 1 л	до 1 л	
pH		4,5	5,5
i, А/дм ²	-	3	1
t, °С	85	55	18÷20

Состав раствора электрохимического оловянирования, г/л:

SnSO ₄	54
H ₂ SO ₄	56
OC-20	2÷5
t, °С	25
i, А/дм ²	1

Раствор модифицирования титана позволяет получить прочно сцепленные покрытия серебром, медью, никелем и оловом непосредственно, без применения концентрированных кислот и осаждения промежуточных слоев металлов[10,11].

Вопросы для самопроверки

1. Назовите ценные и отрицательные свойства титана.
2. Перечислите основные области использования титана и его сплавов.
3. В чем сложности нанесения покрытий на титан и его сплавы?
4. Назовите основные способы модифицирования поверхности титана перед нанесением электролитических покрытий.
5. Назовите основные компоненты и режимы использования растворов для формирования гидридной пленки на поверхности титана.
6. Каковы основные компоненты растворов для формирования фторидной пленки на поверхности титана?
7. Какие электролиты используют для нанесения пленок контактного металла?

2. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

2.1. Свойства и области применения алюминия и его сплавов

Среди металлических конструкционных материалов широкое применение находит алюминий. Часто, для придания изделиям из алюминия и его сплавов определенных функциональных свойств, наносят различного рода покрытия.

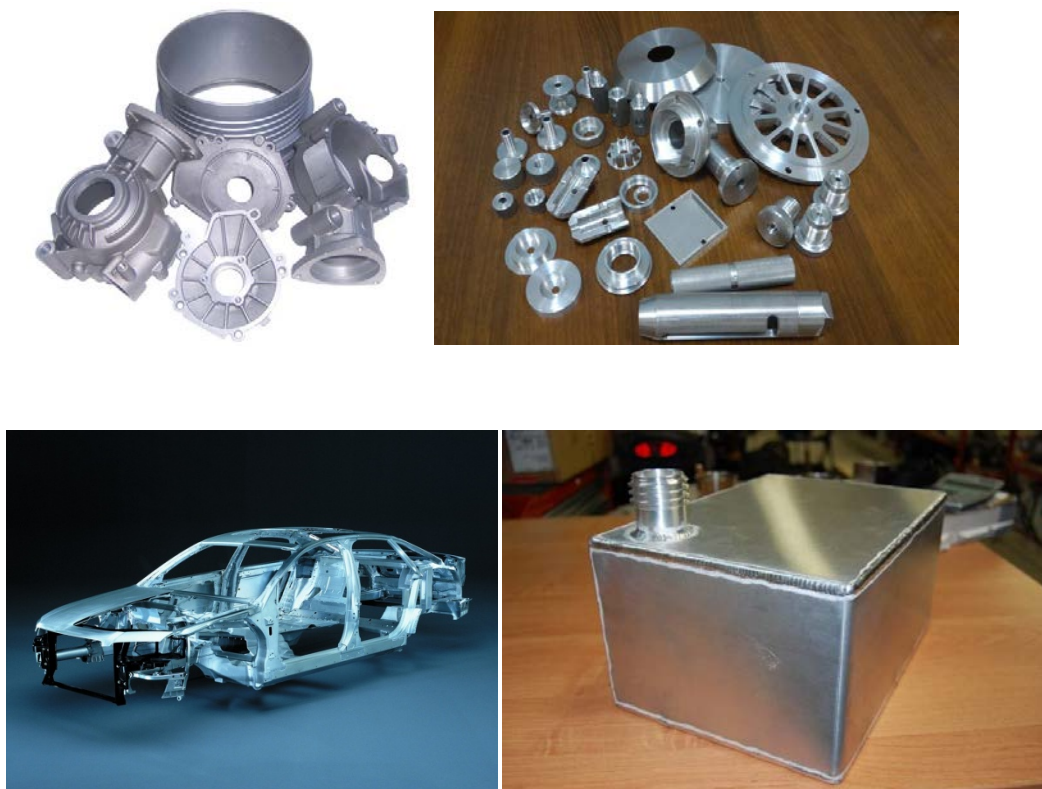


Рис. 2. Детали из алюминия

Например, для защитно-декоративной отделки алюминиевых деталей в автомобильной промышленности на них наносят многослойные покрытия медь-никель-хром (или би-никель). В целях защиты поверхности алюминиевых изделий от механического износа осаждают толстые слои хрома, для сообщения антифрикционных свойств (например, подшипники) – покрытия из сплавов свинец-олово, медь-олово. Для облегчения пайки изделий используют покрытия оловом, сплавами олово-свинец, олово-висмут, а также никелевые,

родиевые, серебряные. Последние применяют и для создания контактной и поверхностной электропроводности изделий. Латунные покрытия наносят на алюминий с целью обеспечения прочного сцепления его поверхности с резиной при горячем прессовании. Для предотвращения заедания резьбовые алюминиевые изделия цинкуют. Защитные кадмиевые и цинковые покрытия рекомендуются для узлов, где алюминиевые детали сопряжены с деталями из других металлов, в контакте с которыми усиливается коррозия алюминия. В изделиях прикладного искусства используют алюминий с покрытиями под «старую бронзу» или «старое серебро».



Рис. 3. Анодированные детали: а - из алюминиевого литья; б - из штампованного алюминия



Рис. 4. Покрытие алюминиевого сплава «под старую медь»

Однако алюминий обладает рядом свойств, затрудняющих получение на его поверхности доброкачественных металлических покрытий. К их числу относят:

- 1 • взаимодействие алюминия с электролитом, происходящее благодаря его амфотерности, как в кислых, так и в щелочных растворах
- 2 • большое сродство алюминия к кислороду, в результате которого его поверхность в водных растворах быстро покрывается оксидной пленкой
- 3 • высокий отрицательный потенциал активированной поверхности, способствующий выделению контактного металла ($\varphi_{\text{Al}} = -1,67 \text{ В}$)
- 4 • ускорение растворения алюминия в процессе покрытия в зависимости от наличия примесей, что особенно ощутимо в кислых растворах

Кроме того, отмечают возможность отрицательного влияния ряда физико-механических факторов: таких как различие коэффициентов температурного расширения алюминия и наносимых на него металлов, различие в параметрах их кристаллических решеток, присутствие в основном металле и в электролитических осадках водорода [12].

Разные авторы в тех или иных конкретных случаях по-разному оценивают значение указанных выше факторов. Однако решающая роль отводится первым двум: наличию на покрываемой поверхности оксидной пленки, препятствующей прочному сцеплению покрытия с основой, и отрицательному потенциалу алюминия при его активировании, вследствие которого коррозия металла-основы в электролите сопровождается образованием пористого, чаще порошкообразного контактного осадка, имеющего слабое сцепление с алюминиевой поверхностью.

Вследствие указанных трудностей попытки использовать при обработке алюминия те же приемы, что и при нанесении покрытий на такие металлы, как медь или железо, не привели к положительным результатам.

Электролитические осадки имели неудовлетворительную структуру, слабо сцеплялись с основным металлом и не отвечали другим эксплуатационным требованиям. Поэтому подготовка алюминия и его сплавов к нанесению покрытий подразделяется на обычную и специальную.

2.2. Марки алюминия и его сплавов[13]

Таблица 9

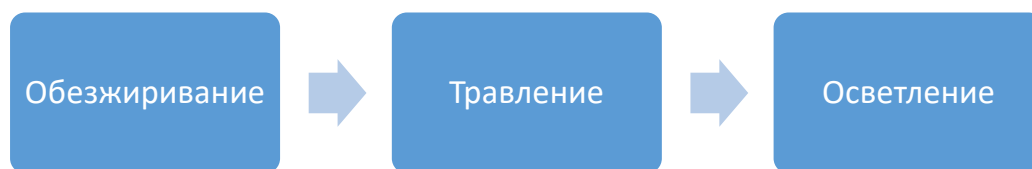
Алюминиевые сплавы серии 2xxx: международные и по ГОСТ 4784-97

Обозначение		Основные легирующие элементы, %				
международное цифровое	ГОСТ 4784-97	кремний	железо	медь	марганец	магний
2017	Д1	0,20-0,8	0,7	3,5-4,5	0,40-1,0	0,40-0,8
2024	Д16	0,50	0,5	3,8-4,9	0,3-0,9	1,2-1,8
-	В65	0,25	0,2	3,9-4,9	0,3-0,5	0,15-0,30
2117	Д18	0,8	0,7	2,2-3,0	0,20	0,20-0,50
-	Д19	0,5	0,5	3,8-4,3	0,5-1,0	1,7-2,3
-	Д19ч	0,2	0,3	3,8-4,3	0,4-0,9	1,7-2,3
-	АК4	0,5-1,2	0,8-1,3	1,9-2,5	0,2	1,2-1,8
2618	АК4-1ч	0,10-0,25	0,9-1,3	1,9-2,7	-	1,3-1,8
2219	-	0,20	0,3	5,8-6,8	0,20-0,40	0,02
-	АК6	0,7-1,2	0,7	1,8-2,6	0,4-0,8	0,4-0,8
2014	АК8	0,5-1,2	0,7	3,9-5,0	0,40-1,0	0,20-0,8

2.3. Подготовка поверхности алюминия и его сплавов перед нанесением покрытий

2.3.1. Обычная подготовка

Обычная подготовка заключается в очистке поверхности изделий от различных технологических загрязнений, продуктов коррозии, а также в выявлении кристаллической структуры металла и включает следующие операции:



Для обезжиривания чаще всего используют водные растворы солей щелочных металлов(табл. 10).

Таблица 10

Растворы обезжиривания алюминия и его сплавов

Компоненты раствора	Содержание, г/л	
	раствор №1	раствор №2
Карбонат натрия, Na_2CO_3	8-10	15-20
Тринатрийфосфат, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	3-5	25-30
Триполифосфат, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	28-30	-
Синтанол ДС-10	1-2	3-4

Обезжиренные детали промывают в теплой, затем в холодной воде, травят в 10%-м растворе NaOH в течение 0,5 – 1 мин при 60-80 °С и вновь промывают в теплой и холодной проточной воде.

При травлении в щелочных растворах на поверхности алюминиевых сплавов появляется черный, коричневый или серый налет из примесей железа, кремния, меди, цинка и марганца, входящих в состав сплава. Чтобы не допустить снижения противокоррозионных свойств покрытия при включении в него этих примесей, изделия осветляют(табл.11).

Таблица 11

Растворы для осветления алюминия и его сплавов, не содержащих кремния(Д1, Д16, Д18, АМц, АМг и др.)

Компоненты раствора	Содержание, г/л			
	раствор №1	раствор №2	раствор №3	раствор №4
Азотная кислота	300-400	-	300-400	-
Хромовый ангидрид	-	200	-	200
Серная кислота	-	15	-	15

Для осветления сплавов, содержащих кремний (АЛ2,АЛ9,АК6,АК7 и т.д.), применяют раствор, содержащий плавиковую кислоту (табл. 12).

Таблица 12

Раствор для осветления сплавов, содержащих кремний

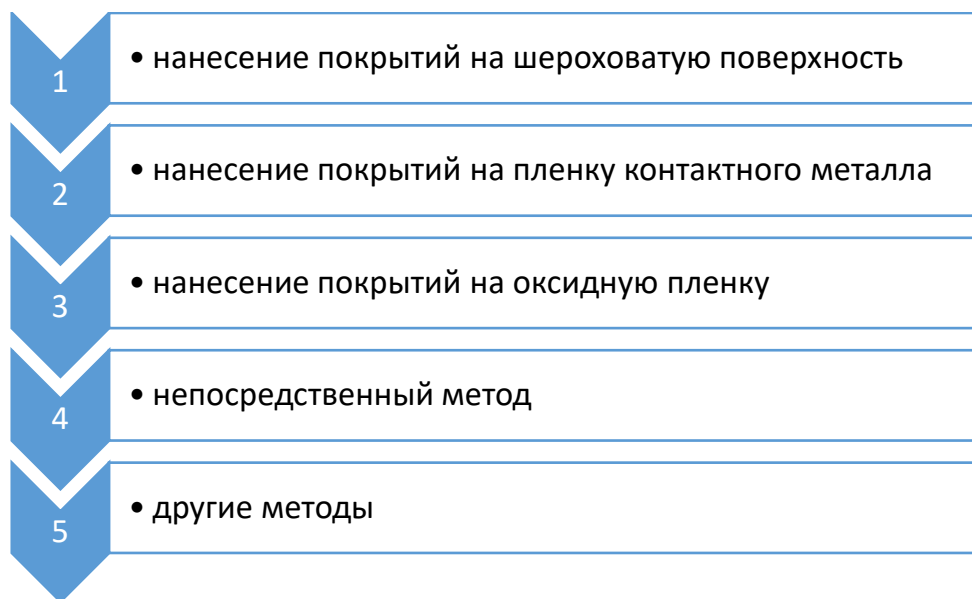
Компоненты раствора	Содержание, мл
Азотная кислота (плотность 1,4 г/см ³)	340
Фтористоводородная кислота,40%-я	10
Вода	650

Детали выдерживают в смеси кислот в течение 5-10 мин и промывают проточной водой.

2.3.2. Специальная подготовка поверхности

Назначением специальной подготовки алюминия к покрытию является устранение или уменьшение влияния перечисленных выше отрицательных факторов, возникающих при электрохимической обработке.

В соответствии с характером подготовительных операций и поверхности, которая получается в процессе подготовки, предложенные специальные методы нанесения покрытий на алюминий классифицируют следующим образом:



Однакоодно только изменение состояния поверхности в процессе подготовки не может решить все вопросы, возникающие при нанесении покрытий на алюминий. Определенные изменения в той или иной степени бывают необходимы и на стадии осаждения. В ряде способов в технологическую схему вводится также дополнительная операция термической обработки, чаще для покрытых деталей.

2.3.2.1. Нанесение гальванических покрытий на шероховатую поверхность

Шероховатость покрываемой поверхности увеличивают путем механической, химической или электрохимической обработки. При этом адгезия возрастает за счет более развитой поверхности катода и создания дополнительной связи с основой в результате механического («анкерного») закрепления осадка в углублениях поверхности. Для химической обработки чаще используют растворы соляной, фтористоводородной и хлоруксусной

кислот или их смеси с серной, азотной, фосфорной кислотами. Анодное электрохимическое травление, как правило, производят в растворах хлоридов, иногда с добавками некоторых солей и кислот. В качестве механической обработки для повышения шероховатости применяют пескоструйную и гидроабразивную обработку.

Метод создания шероховатой поверхности, как самостоятельный вид подготовки алюминия перед нанесением гальванических покрытий, в настоящее время находит ограниченное применение по следующим причинам:

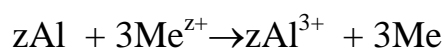
1. Недостаточная надежность в обеспечении прочного сцепления покрытия с алюминиевой основой

2. Затруднения в получении блестящих декоративных покрытий

3. Низкие защитные свойства шероховатых покрытий

2.3.2.2. Нанесение гальванических покрытий с промежуточной пленкой контактного металла

Нанесение пленки контактного металла перед электролитическим осаждением покрытий на алюминий иногда называют иммерсионной обработкой или иммерсионной подготовкой (от слова «immersion» - погружение). Сущность метода заключается в том, что алюминий погружают в агрессивный раствор, содержащий ионы более положительного металла Me^{z+} . В результате действия агрессивного компонента раствора (ионов OH^- в щелочной среде и F^-, Cl^-, BF_4^- в кислой) поверхность алюминия активируется, коррозионный потенциал сдвигается в отрицательную сторону, происходит реакция контактного обмена



Подбирают такие условия, при которых контактный металл выделяется в виде тонкой контактной пленки и может служить основой, на которую затем наносят гальваническое покрытие.

В настоящее время имеются рекомендации по осаждению пленок цинка, олова, никеля, меди и других металлов. Однако широкое практическое применение нашли только некоторые из них. Технологический процесс нанесения покрытий включает очистку покрываемой поверхности, осаждение пленки контактного металла и электроосаждение покрытия. В некоторых процессах предусматривается заключительная термическая обработка.

При погружении алюминия в агрессивный раствор для выделения контактного металла с его поверхности удаляется пассивная пленка, препятствующая нормальному ходу осаждения металла и сцеплению осадка с основой. Контактный металл защищает поверхность алюминия от повторного окисления. Травление поверхности алюминия в процессе контактного обмена идет неравномерно, в результате чего увеличивается ее микрошероховатость, и улучшаются условия получения прочно сцепленных с основой покрытий. Основным недостатком метода связан с тем, что процесс контактного обмена, а следовательно, и структура пленки, зависит от состава покрываемого сплава. Поэтому при осаждении пленок на различные сплавы алюминия в ряде случаев приходится менять состав растворов, режимы, а иногда и способ подготовки поверхности.

Для иммерсионной обработки алюминия и его сплавов используют как щелочные, так и кислые растворы.

Ионы OH^- являются сильнейшими активаторами алюминия. Из щелочных растворов предложено осажать на алюминий контактные пленки цинка, олова, меди, никеля.

Наиболее распространенным методом нанесения на алюминий контактного металла является цинкатная обработка.

Цинкатная обработка осуществляется погружением алюминиевого изделия в раствор цинката натрия (Na_2ZnO_2). В щелочном растворе цинката натрия поверхность алюминия активируется и происходит образование пленки контактного цинка. Цинк в щелочном растворе находится в виде комплексных ионов, и потенциал его выделения достаточно отрицателен, что способствует получению компактной и тонкой пленки без грубого травления основного металла. Образованию компактной пленки способствует и близкое соотношение параметров кристаллической решетки обоих металлов.

Цинкатные растворы в простейшем случае состоят из едкого натра и оксида цинка.

Так, хорошие покрытия получаются при осаждении в цинкатном растворе состава, г/л :

Окись цинка ZnO	60-70
Едкий натр NaOH	250-420
Температура раствора, $^{\circ}\text{C}$	18-25
Время, с:	
а) для чистого алюминия и его сплавов с кремнием	10
б) для сплавов алюминия с медью	1-5

Толщина и компактность цинковой пленки зависят от концентрации раствора, соотношения компонентов, температуры и времени выдержки в нем изделий из алюминия.

Чем выше концентрация ионов OH^- , образующих комплекс с цинком, тем меньше толщина и больше плотность пленок. С увеличением температуры процесса и времени выдержки толщина пленок увеличивается. Обычно процесс проводят при комнатной температуре. Продолжительность обработки зависит от состава покрываемого алюминиевого сплава. При недостаточной выдержке контактное покрытие не успевает затянуть основной металл, при передержке образуется рыхлая толстая пленка.

Достоинством цинкатной обработки является то, что с ее помощью можно покрывать изделия как из чистого алюминия, так и из его сплавов как деформированных (типа Д1, Д16, Д18 и др.), так и литейных (АК9, АК12, АК7).

Основные недостатки цинкатной обработки - высокий процент брака по сцеплению покрытия при обработке сплавов, содержащих большое количество кремния, и низкая коррозионная стойкость цинкатной пленки. Низкая коррозионная стойкость системы «алюминий-цинк-гальваническое покрытие» связана с тем, что цинковая прослойка в большинстве случаев является анодом как по отношению к покрытию, так и по отношению к основному металлу. Поэтому при наличии сквозных пор она начинает растворяться в первую очередь и приводит к вспучиванию покрытия продуктами коррозии.

В настоящее время в промышленности применяют модифицированные цинкатные растворы, которые содержат добавки-модификаторы: соли железа, никеля, меди, кобальта, свинца и других металлов, нитраты, сульфиды, цианиды. Добавки ионов металлов улучшают коррозионные свойства и структуру цинковой пленки за счет ее легирования.

Составы применяемых на практике модифицированных цинкатных растворов, г/л:

Компоненты	№1	№2	№3
ZnO	100	20	5
NaOH	525	120	50
FeCO ₂ ·6H ₂ O	1	2	2
KNaC ₄ H ₄ O ₆ ·4H ₂ O	10	10	10
NaNO ₃	-	1	1

Покрытия более стабильного качества получают при двукратной цинкатной обработке алюминия. Она заключается в том, что пленку контактного цинка с изделия снимают в растворе азотной или серной кислоты и

его вновь обрабатывают в растворе цинката. Разность потенциалов между основой и цинком в случае двукратной цинкатной обработки меньше, чем при однократной. Пленка получается более тонкой и плотной. Недостатками двукратной цинкатной обработки являются увеличение числа технологических операций и дополнительный расход реагентов.

Алюминиевые изделия после цинкатной обработки чаще всего подвергают меднению, электролитическому или химическому никелированию. Хромирование, кадмирование, серебрение и покрытия другими металлами используются реже.

Известен еще один тип щелочных растворов, применяющихся в промышленности, при обработке в которых алюминиевые изделия покрываются пленкой контактного олова.

Технологический процесс покрытия алюминия с использованием станнатной обработки включает очистку поверхности традиционными методами, контактную обработку в станнатном растворе, затяжку бронзой в цианидном электролите и меднение в цианистой ванне.

Режимы станнатной обработки существенно зависят от типа покрываемых сплавов.

Растворы для станнатной обработки наряду с основными компонентами (станнатом натрия и свободной щелочью) содержат добавки органических лигандов и поверхностно-активных веществ, регулирующих структуру осадков. Основное преимущество станнатной обработки перед цинкатной состоит в том, что она может быть использована при нанесении покрытий на изделия, эксплуатируемые в более жестких климатических условиях. Пленка олова значительно более коррозионноустойчива, чем пленка цинка. Однако для приготовления станнатных растворов используются более дорогие и дефицитные реактивы. Эти растворы подвергаются гидролизу, поэтому их приходится часто менять. Станнатный процесс рекомендуется применять лишь в специальных областях, когда оправданы высокие затраты.

Для контактного осаждения на алюминий пленок цинка, кадмия, олова и меди предложен также ряд кислых растворов, в частности фторидсодержащих, фторборатных, хлоридных.

Так, для получения контактной пленки цинка на любых сплавах применяют раствор состава, г/л:

Zn(BF ₄) ₂	40
Ni(BF ₄) ₂	200
NH ₄ BF ₄	40

Температура обработки – 18-20⁰С.

Время контактного осаждения для разных сплавов:

1. Алюминий и сплав Д16 30-60с
2. Сплавы АМц, АМг 45с
3. Сплав АЛ2 3,5 – 6мин

После выдержки изделий дается импульс тока. С этой целью ванна для осаждения контактной пленки дополнительно снабжена никелевыми анодами. Электролиз проводят в иммерсионном растворе при плотности тока 1,5 А/дм² в течение 20-30 с.

Хлоридные растворы используют в основном для осаждения пленок контактного никеля. Состав раствора:

Фосфорная кислота Н ₃ РО ₄ (плотность d= 1,4-1,68г/см ³)	1л
NiCl ₂ · 6Н ₂ О	40г
Температура обработки 50-60 ⁰ С, время 0,2 -0,5 мин	

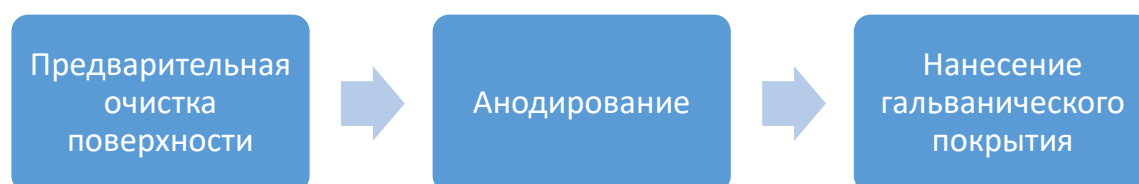
Процесс протекает с выделением водорода и продуктов травления. Поверхность при этом приобретает серый цвет за счет контактного никеля.

Полученная пленка служит основой для последующего химического или электрохимического никелирования.

Коррозионная стойкость пленок, осажденных на контактный никель, значительно выше, чем у аналогичных покрытий, осажденных на контактный цинк, однако не на всех сплавах алюминия удастся получить покрытия, прочно сцепленные с основой.

2.3.2.3. Нанесение гальванических покрытий на оксидированный алюминий

Метод заключается в том, что покрываемую поверхность после предварительной очистки подвергают анодированию (иногда химическому оксидированию), а затем наносят гальваническое покрытие:



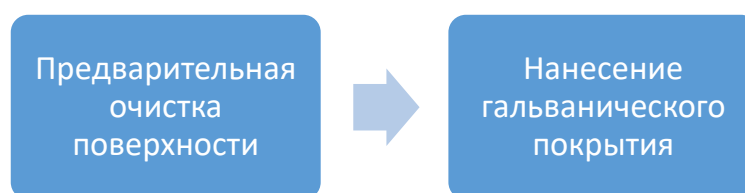
Для получения анодного оксида чаще всего используют фосфорную кислоту, реже щавелевую, серную, хромовую и другие, применяют также смеси кислот[14].

На анодированный алюминий осаждают никель, медь, кадмий, серебро, железо, цинк и хром. Наиболее распространенными являются меднение в пирофосфатном и никелирование в сульфатном или сульфатном электролитах. Технологический процесс, кроме указанных операций, иногда включает дополнительное травление перед оксидированием или после него и заключительную термическую обработку покрытий. Достоинством метода является повышенная защитная способность покрытий, связанная с наличием на покрываемой поверхности оксидной пленки. Недостатком является его

большая чувствительность к изменениям в составе обрабатываемых сплавов. Чем чище алюминий, тем большие затруднения возникают при покрытии. Для чистого алюминия анодная обработка вообще не дает положительных результатов. В настоящее время метод находит ограниченное применение.

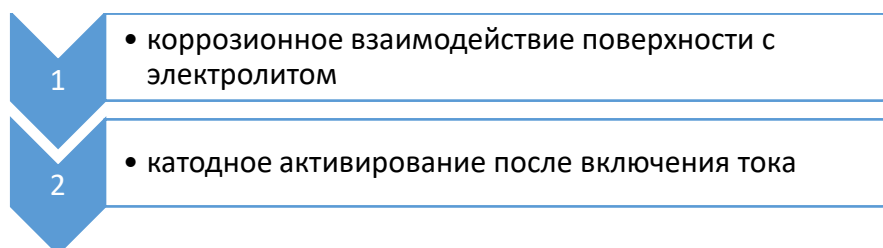
2.3.2.4. Непосредственное нанесение гальванических покрытий

Метод непосредственного нанесения никеля, меди и цинка на алюминий и его сплавы разработан в Ивановском химико-технологическом институте и характеризуется отсутствием предварительных операций модифицирования поверхности основы (иммерсионной обработки, анодирования и т.п.):



Условия для получения прочно сцепленных покрытий создаются непосредственно в электролите осаждения путем подбора его состава и условий электролиза, а предварительная подготовка изделий сводится к очистке поверхности от загрязнений.

Необходимая электрохимическая активность покрываемой поверхности достигается двумя путями:



Условия электролиза оптимизируются путем

- снижения отрицательного влияния пассивной пленки при введении активаторов (например, фторидов), повышении температуры;

- минимизации процессов контактного обмена повышением пассивирующих факторов (например, введением $K_2S_2O_8$ или глицерина).

Еще один фактор - катодное активирование - позволяет использовать менее агрессивные электролиты и, таким образом, снизить скорость контактного обмена между алюминием и ионами осаждаемого металла.

Сочетание всех указанных выше факторов позволяет получать стабильные результаты по сцеплению гальванических покрытий с основой, не зависящие от состава алюминиевого сплава.

Ниже в табл.13-15 приведены составы электролитов для непосредственного нанесения покрытий [12].

Таблица 13

Состав электролитов непосредственного никелирования алюминия

Компоненты раствора, режим работы	Концентрация компонентов, г/л					
	сернокислый электролит № 1		сернокислый электролит № 2		сульфаминово-кислый электролит	
	допуст.	оптим.	допуст.	оптим.	допуст.	оптим.
$NiSO_4 \cdot 7 H_2O$	180-200	200	150-250	200		
$Ni(NH_2SO_3)_2$	-	-	-	-	300-350	350
H_3BO_3	20-30	25	23-30	25	25-35	30
NaCl	2-3	2	1-3	2		
NaF	1-3	2	1-3	2	1,5-2,5	2
$K_2S_2O_8$	1-3		1-3	2		
$LiSO_4$			16-25	20		
Глицерин	-	-	5-15	10		
ПАВ			1-5	3	0,05-1,0	0,1
pH	3,5- 4,4	4,0	4-5	4,5	2,5-3,5	3,0
Температура, °C	50-60	55	45-60	55	65-70	65
Плотность тока, A/дм ²	0,3-7,0	2,5	0,8-2,0	1,0	0,3-8,0	3,0
ВТ _к , %	90-95		90-95		90-95	

Обязательной заключительной операцией после никелирования алюминия является термическая обработка изделий при температуре 250-300⁰С в течение 0,5 -1 часа.

При работе с электролитом, содержащим K₂S₂O₈, увеличение температуры может привести к его частичному разложению с выделением черного осадка гидроокиси никеля. Электролит с глицерином допускает перегрев до 70-80⁰С в течение 1-2 часов.

Для непосредственного меднения алюминия и его сплавов рекомендован пирофосфатный электролит, содержащий кроме сернокислой меди и пирофосфорнокислого натрия азотистокислый калий, который играет роль пассиватора. Состав электролита приведен в табл.14. Недостаточная концентрация Na₄P₂O₇ и пониженное значение рН приводят к образованию порошкообразных осадков, избыток CuSO₄ – крупнокристаллических. При понижении температуры, рН, концентрации азотистокислого калия и CuSO₄ резко ухудшается прочность сцепления покрытия с основой.

После нанесения никелевого и медного покрытий необходима термообработка изделий при температуре 200-250⁰С в течение 30-60 мин.

Таблица 14

Состав электролитов непосредственного меднения алюминия

Компоненты раствора, режим работы	Концентрация компонентов, г/л	
	допустим.	Оптималь.
CuSO ₄ ·5 H ₂ O	45-55	50
Na ₄ P ₂ O ₇ ·10 H ₂ O	200-240	220
KNO ₂	10-15	12
рН	7-8	7,5
Температура, ⁰ С	55-60	60
Плотность тока, А/дм ²	0,3-0,8	0,5
ВТ _к , %	100	

Для непосредственного цинкования алюминия и его сплавов предложено два электролита: сульфатный и сульфатно-аммонийный (табл.15). Первый электролит имеет рассеивающую способность 14-22% (по Молеру) и может быть использован для цинкования изделий простой конфигурации. Вторым электролитом обладает лучшей рассеивающей способностью (19-28% по Молеру) и предназначен для цинкования изделий более сложного профиля.

Таблица 15

Состав электролитов непосредственного цинкования алюминия

Компоненты раствора, режим работы	Концентрация компонентов, г/л			
	сульфатный		сульфатно-аммонийный	
	допустим.	оптималь.	допустим.	оптималь.
ZnSO ₄ ·7 H ₂ O	150-250	200	70-90	75
(NH ₄) ₂ SO ₄	-	-	20-40	25
H ₃ BO ₃	10-30	20	10-30	20
NH ₄ F	20-40	30	20-40	30
ПАВ	2-10	6	2-10	6
pH	4,5-6,5	5	4,5-6,5	5
Температура, °C	18-30	25	18-30	25
Плотность тока, А/дм ²	1-3	2	0,5-2	1
ВТ _к , %	90-95		88-94	
ВТ _{ан} , %	100-104		102-107	

При уменьшении концентрации активатора NH_4F наблюдается снижение прочности сцепления цинкового покрытия с алюминиевой основой, а при увеличении повышается агрессивность электролита, приводящая к коррозии анодов и снижению катодного выхода по току. В качестве ПАВ рекомендуется использовать препарат ОС-20, оксанол О-18, синтанол ДС-10. Так как активирование алюминия фторидами усиливается со временем, то положительное влияние на качество покрытий оказывает выдержка изделий в электролите без тока в течение 1-2 минут. Термическая обработка изделий после цинкования не требуется.

Вопросы для самопроверки:

1. Назовите области применения алюминия и его сплавов.
2. Какие покрытия и с какой целью наносят на алюминий и его сплавы?
3. С чем связаны сложности нанесения покрытий на алюминий и его сплавы?
4. В чем заключается обычная подготовка алюминия перед нанесением покрытий?
5. Перечислите основные способы модифицирования поверхности алюминия перед нанесением металлических покрытий.
6. Что представляет собой иммерсионная подготовка алюминия?
7. Назовите преимущества и недостатки нанесения покрытий на анодированный алюминий.
8. Какие факторы обеспечивают получение доброкачественных, прочно сцепленных с основой покрытий при непосредственном способе осаждения?

3. НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВЫЕ СПЛАВЫ

3.1. Свойства и области применения магниевых сплавов

Потенциал магния в 3% растворе NaCl составляет $\varphi_{Mg} = -1,4 \text{ В}[1]$.

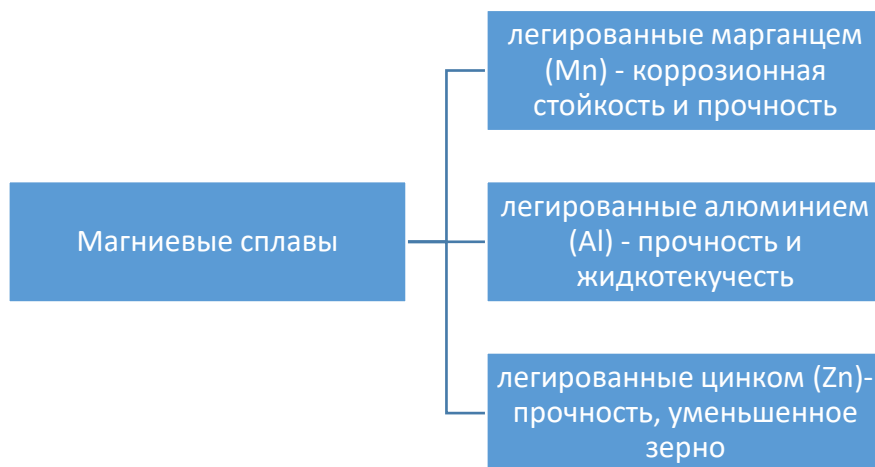
Магниевые сплавы благодаря своим ценным свойствам (низкая плотность, высокая удельная прочность, отличная обрабатываемость) широко применяются в технике, например, в качестве конструкционных материалов (картеры, педали, ручки управления и т.п.).



Рис. 5. Детали из магниевых сплавов

Их использованию препятствует недостаточная коррозионная стойкость в атмосферных условиях и в растворах электролитов.

3.2. Марки магниевых сплавов



Наиболее распространенными сплавами магния являются сплавы, легированные марганцем, алюминием и цинком. Алюминий улучшает структуру, повышает прочность и жидкотекучесть магниевых сплавов, цинк также увеличивает прочность и уменьшает размер зерен. Марганец повышает коррозионную стойкость сплавов и их прочность. Сплавы этой системы применяются для производства высокопрочных отливок и деформируемых полуфабрикатов. Наличие циркония также обеспечивает более мелкое зерно, сплавы магний-цинк-цирконий обладают повышенной прочностью и пластичностью.

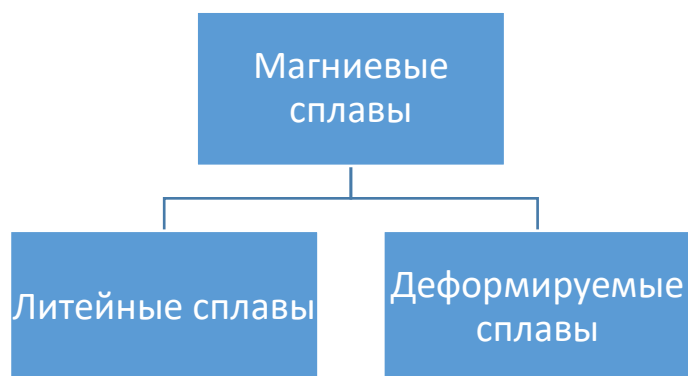
Введение в сплав до 10-11% лития позволяет получить сверхлегкие магниевые сплавы с плотностью 1,3-1,6 г/см³, то есть в 2 раза меньшей, чем у алюминиевых сплавов, с одновременно высокими показателями пластичности, предела текучести и модуля упругости и хорошей технологичностью при обработке давлением.

Магниево-литиевые сплавы также характеризуются высокими механическими свойствами при криогенных температурах, высокой ударной вязкостью и малой чувствительностью к надрезам, незначительной анизотропией механических свойств и возможностью изготовления из них сварных соединений.

Примеси железа, плохо растворимого в магнии, снижают его коррозионную стойкость, поэтому содержание железа необходимо ограничивать в пределах 0,002-0,005%.

Примеси никеля в магнии также вызывают интенсивную коррозию, в связи с чем его содержание не должно превышать 0,0005-0,002%. Магний значительно корродирует в морской воде, разбавленных минеральных кислотах, кроме плавиковой, в большинстве органических кислот. Разбавленные щелочи, нейтральные и щелочные растворы фтористых солей не агрессивны. Магний и его сплавы весьма устойчивы по отношению к керосину, бензину, фенолу, минеральным смазочным маслам и к спиртам (кроме метилового).

Магние­вые сплавы разделяются на литейные и деформируемые.



Литейные и деформируемые магниевые сплавы в отечественных стандартах (ГОСТ) обозначаются следующим образом:

МЛ — магниевые литейные сплавы (ГОСТ 2856) [15];

МА — магниевые деформируемые сплавы (ГОСТ 14957) [16];

п.ч. — повышенной чистоты;

о.н. — общего назначения.

Таблица 16

Классификация магниевых сплавов по прочности

Группа сплавов	Классификация сплавов	Марка литейных магниевых сплавов	Марка деформируемых магниевых сплавов
I	Сплавы средней прочности	МЛЗ	МА1, МА2, МА8, МА8п.ч., МА2-1, МА2-1 п.ч., МА 20
II	Сплавы высокой прочности	МЛ4, МЛ4п.ч., МЛ5, МЛ5п.ч, МЛ5о.н., МЛб, МЛ8, МЛ 12, МЛ 15	МА5, МА14, МА15, МА19
III	Жаропрочные сплавы	МЛ9, МЛ10, МЛ11, МЛ19	МА1 1, МА12
IV	Сплавы пониженной плотности, содержащие литий	-	МА18, МА21

Классификация магниевых сплавов по коррозионным свойствам

Группа сплавов	Коррозионная стойкость	Марка литейных сплавов	Марка деформируемых сплавов
I	Повышенная	МЛ4п.ч., МЛ5п.ч.	МА1, МА8, МА8п.ч., МА2- I п.ч.
II	Удовлетворительная	МЛ3, МЛ4, МЛ5, МЛ6, МЛ8, МЛ9, МЛ 10, МЛ 11, МЛ 12, МЛ 15, МЛ19	МА2. МА2-1, МА5, МА12 МА14, МА15. МА18. . МА19, МА20, МА21
111	Пониженная	МЛ5о.н.	МАП

3.3. Способы подготовки поверхности перед нанесением покрытий

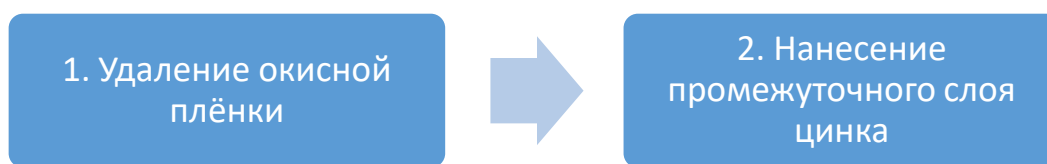
Наиболее распространенный метод защиты от коррозии магниевых сплавов сводится к химическому и электрохимическому оксидированию, часто с дополнительной окраской и смазкой.

Для защиты от износа, с целью защитно-декоративной отделки, уменьшения переходного электросопротивления, а также для облегчения пайки на магниевые сплавы наносят различные гальванические покрытия.

Нанесение промежуточного тонкого слоя цинка на магниевые сплавы обязательно, так как вследствие большой химической активности магний и его сплавы контактно вытесняют металлы из соответствующих электролитов, что препятствует сцеплению покрытия с основой. Для обеспечения высокой адгезии необходимо:

- 1) предварительное удаление окисной пленки;

2) нанесение промежуточного слоя цинка.



В отличие от алюминия магний не растворяется в щелочах, поэтому цинкатный способ подготовки поверхности не применим.

Перед специальной подготовкой поверхности, которая включает операции травления, активирования и осаждения цинка, изделия из магния и его сплавов обезжиривают органическими растворителями, а затем катодно в растворе состава, г/л:

Na ₂ CO ₃	25 - 28
NaOH	15 – 18
Температура, °С	18 - 25
Плотность тока, А/дм ²	2 - 4
Время, мин	3 - 10

Для травления литейных магниевых сплавов рекомендуются следующие растворы, г/л:

1) CrO ₃	280;
HNO ₃ (1,4)	25 мл/л;
HF	8 мл/л;

2) H₃PO₄(85%).

Температура, °С	18 - 25
Время	от 15с до 3 мин

Для травления деформируемых магниевых сплавов используют раствор состава, г/л:

CrO ₃	175 - 185
NaNO ₃	28 - 32
Температура, °С	18 - 25
Время	от 15с до 3 мин

Активирование поверхности магния и его сплавов производят в растворе состава, г/л:

H ₃ PO ₄	190 – 195
KHF ₂	95 - 105
Температура, °С	18 - 25
Время	от 30с до 2 мин

Для контактного цинкования применяют раствор состава, г/л:

ZnSO ₄ · 7H ₂ O	40 – 50
Na ₄ P ₂ O ₇ · 10H ₂ O	200 – 220
Na ₂ CO ₃	4 – 6
KF	6 – 8

При определенных значениях рН окислы и гидроокись растворяются в пирофосфате натрия, а при нахождении в растворе пирофосфата натрия ионов Zn²⁺ магний вытесняет цинк из раствора и покрывается плотной цинковой пленкой (толще, чем на алюминии). Температура обработки 85-90⁰С, время обработки 7-9 мин. При этом слой цинка достигает толщины 3 мкм. Далее производят предварительное меднение, никелирование и хромирование [6].

4. НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ЦИНКОВЫЕ СПЛАВЫ (~ 4%Al)

Цинковые сплавы широко применяются в промышленности. Так, например, в автомобилестроении из цинковых сплавов изготавливают корпуса карбюраторов, фильтры, отстойники, корпуса бензонасосов, в электротехнике – щеткодержатели электродвигателей, корпуса и отдельные части приборов.

Примерно 40% деталей кузовов легковых автомобилей изготавливают литьем под давлением цинкового сплава и далее наносят трехслойное покрытие Cu-Ni-Cr.

Цинковые сплавы используют также для получения изделий широкого потребления. Сплавы имеют сравнительно высокие механические свойства и легко обрабатываются. К недостаткам относится большая плотность (7 г/см^3) и склонность к старению и коррозии. Для продления сроков службы на детали из цинковых сплавов наносят защитные и декоративные покрытия (никелируют, хромируют и т.п.).

Наибольшее применение получили сплавы ЦАМ1, ЦАМ4-1, содержащие 4% алюминия и 1 % меди.

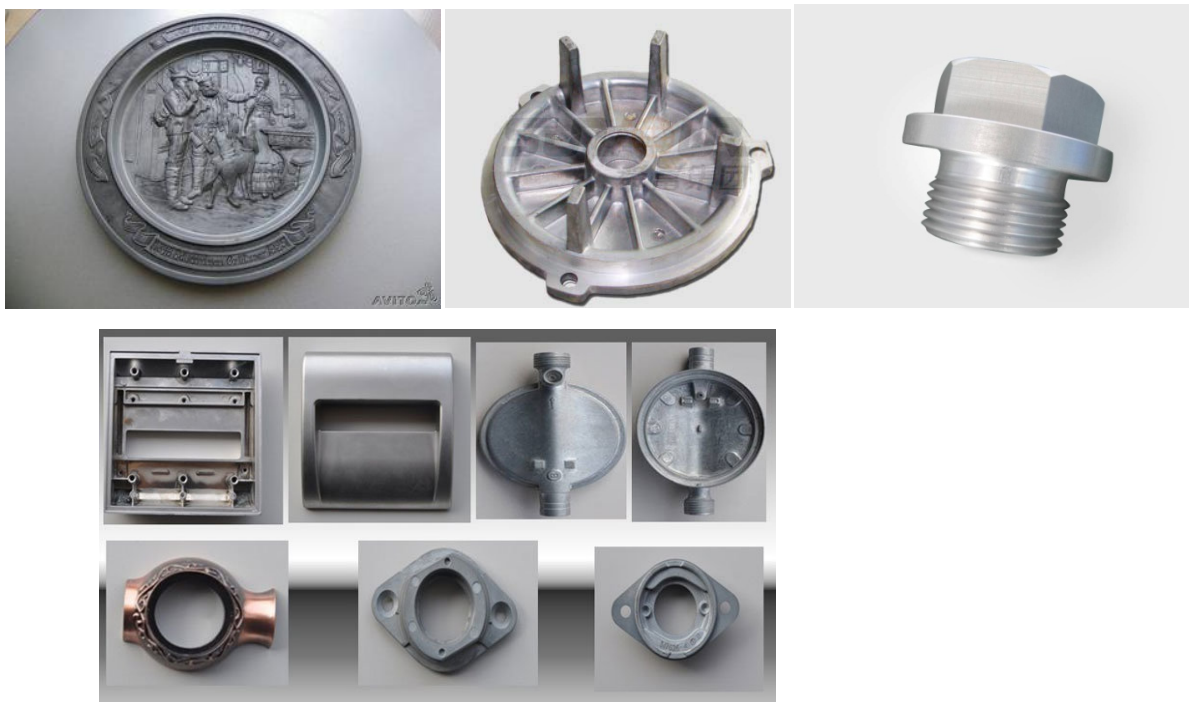


Рис.6. Детали из сплавов цинка

Трудности, возникающие при нанесении гальванических покрытий на сплавы цинка, обусловлены электроотрицательным потенциалом этих материалов, высокой химической активностью в кислых и щелочных средах и большой пористостью литых изделий. Жидкость остается в порах после нанесения покрытий и вызывает коррозию, которая в конечном итоге приводит к отслаиванию покрытия.

Промежуточные слои меди наносятся из цианистых электролитов. Затем изделия никелируют и хромируют. При подготовке поверхности обезжиривание осуществляют в слабых щелочных растворах (рН = 10-11) химическим и электрохимическим способами или в органических растворителях.

Непосредственное никелирование затруднено в обычных электролитах, так как никель контактно вытесняется цинком. Для никелирования используют специальные электролиты, например, г/л:

$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	75-110
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	100-220;
NH_4Cl	18-22;
H_3BO_3	15-22;
рН = 6,0-6,2;	
$t = 20-25^\circ\text{C}$; $j = 1,5-2,0$ [18].	

Вопросы для самопроверки:

1. Благодаря каким ценным свойствам магниевые сплавы получили широкое использование в качестве конструкционного материала?
2. Как ведут себя магниевые сплавы в атмосферных условиях с точки зрения коррозии?
3. Назовите наиболее распространенный способ защиты магниевых сплавов от коррозии.
4. Почему цинканный способ подготовки поверхности перед нанесением покрытий не применим для магниевых сплавов?
5. Назовите основные трудности, возникающие при нанесении гальванических покрытий на сплавы цинка.

Список используемой литературы

1. Лурье, Ю.Ю. Справочник по аналитической химии/ Ю.Ю.Лурье. - М.: Химия, 1989. - 448 с.
2. Клоц, М.У. Опыт химической и электрохимической обработки деталей из титановых сплавов / М.У. Клоц. – Л.: ЛД НТП, 1982 – 24с.
3. Колачев, Б.А. Механические свойства титана и его сплавов / Б.А. Колачев. – М. : Металлургия, 1974. – 543 с.
4. Ермаченко, Л.А. Атомно-адсорбционные исследования (титан и его сплавы) / Л.А. Ермаченко. – М.: Химия, 1997. – 207с.
5. Иванова, Н.Д. Фторсодержащие электролиты и растворы. Справочник гальванотехника / Н.Д. Иванова, С.В. Иванов, Е.И. Болдырев. – Киев: Наукова думка, 1993. – 446 с.
6. Гальванотехника. Справочное издание/ под ред. Ф.Ф. Ажогин и др. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с.
7. Никелирование: учебное пособие/ под ред. В.Н. Кудрявцева. – М.: им. Д.И. Менделеева, 2014. – 192 с.
8. Способ активирования поверхности титановых сплавов перед нанесением гальванохимических покрытий: патент 2471894 Рос.Федерация: МПК С25D 5/38/ С.С.Симунова, Т.В.Ершова, Т.Ф. Юдина, М.А.Матюшин.- Оpubл.10.01.2013, Бюл. № 1.
9. Матюшин, М.А. Активирование поверхности титана и его сплавов перед серебрением / М.А. Матюшин, Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина, С.С. Симунова // Современные проблемы проектирования, производства и эксплуатации радиотехнических систем: сборник научных трудов. – Ульяновск: УлГТУ, 2010. – Вып. 7. – С. 230-235.
10. Матюшин, М.А. Особенности подготовки титана и его сплавов перед серебрением / М.А. Матюшин, Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина, С.С. Симунова // Научное издание «Радиолокационные системы специального и гражданского

назначения 2010-2012» / под ред. Ю.И. Белого. – М.: Радиотехника, 2011. – С. 736-740: ил.

11. Матюшин, М.А. Подготовка титана и его сплавов перед серебрением / М.А. Матюшин, Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина, С.С. Симунова // Научные технологии. – 2011. – Т.12. – Вып.3. – С. 3-5.

12. Лукомский, Ю. Я. Гальванические и лакокрасочные покрытия на алюминии и его сплавах / Ю. Я. Лукомский, В. К. Горшков, П. Б. Разговоров. – Иваново, 2010. – 240 с.

13. ГОСТ 4784—97. Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки.

14. Лайнер, В.И. Справочное руководство по гальванотехнике / В.И. Лайнер. – М.:Металлургия, 1969, 418 с.

15. ГОСТ 2856-79. Сплавы магниевые литейные. Марки.

16. ГОСТ 14957-76. Сплавы магниевые деформируемые. Марки.

17. Мельников, П.С. Справочник по гальваническим покрытиям в машиностроении/ П.С.Мельников. – М.: Машиностроение, 1979. – 269 с.

Оглавление

Введение	3
1. Нанесение покрытий на титан	4
1.1. Свойства и области применения титана	4
1.2. Марки титановых сплавов	5
1.3. Способы подготовки титана перед нанесением покрытий	8
1.3.1. Травление	8
1.3.2. Нанесение защитных пленок	12
1.3.2.1. Формирование гидридной пленки	12
1.3.2.2. Формирование фторидной пленки	13
1.3.2.3. Нанесение контактного слоя металла	14
1.4. Осаждение химических и электрохимических покрытий	15
1.4.1. Анодное оксидирование	15
1.4.2. Химическое никелирование	15
1.4.3. Хромирование	19
1.4.4. Электрохимическое никелирование, меднение исеребрение	21
1.5. Новые аспекты предварительной подготовки титана перед нанесением гальванических покрытий	24
2. Электролитическое осаждение металлов на алюминий и его сплавы	28
2.1. Свойства и области применения алюминия и его сплавов	28
2.2. Марки алюминия и его сплавов	31
2.3. Подготовка поверхности алюминия и его сплавов перед нанесением покрытий	31
2.3.1. Обычная подготовка	31
2.3.2. Специальная подготовка поверхности	33
2.3.2.1. Нанесение гальванических покрытий на шероховатую поверхность	34
2.3.2.2. Нанесение гальванических покрытий с промежуточной	

пленкой контактного металла	35
2.3.2.3. Нанесение гальванических покрытий на оксидированный алюминий	41
2.3.2.4. Непосредственное нанесение гальванических покрытий	42
3.Нанесение покрытий на магниевые сплавы	47
3.1. Свойства и области применения магниевых сплавов	47
3.2.Марки магниевых сплавов	47
3.3. Способы подготовки поверхности перед нанесением покрытий	50
4.Нанесение покрытий на цинковые сплавы(~ 4% Al)	52
Список используемой литературы	55

Учебное издание

Ершова Татьяна Вениаминовна

Матюшин Максим Алексеевич

Юдина Татьяна Федоровна

Гальванические покрытия электроотрицательных
металлов и сплавов

Учебное пособие

Редактор В.Л.Родичева

Подписано в печать 5.12.2018. Формат 60x84 1/16.
Усл.печ.л.3,49. Уч.- изд.л. 3,87. Тираж экз. Заказ

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный
химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
редакционно-издательского центра ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
153000, г.Иваново, Шереметевский пр., 7