

УДК 621.357.12 : 546.62

© 1991 г.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ НА АЛЮМИНИЙ И ЕГО СПЛАВЫ

*Лукомский Ю. Я., Прияткин Г. М., Мулина Т. В.,
Ополовников В. Р., Киселева В. Л., Кольчугин А. В.,
Носкова О. Л.*

Рассмотрены направления развития технологии нанесения гальванических покрытий на алюминий и его сплавы. Основное внимание уделено иммерсионному методу с предварительным контактным выделением пленок металлов, который в настоящее время получил наибольшее практическое применение. Рассмотрены работы в области теории и практики электроосаждения металлов на предварительно оксидированный алюминий, а также непосредственного нанесения гальванических покрытий, основным достоинством которого является универсальность и простота технологического процесса.

Библиография — 239 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1077
II. Нанесение гальванических покрытий на шероховатую поверхность	1078
III. Нанесение гальванических покрытий с промежуточной пленкой контактного металла	1079
IV. Нанесение гальванических покрытий на оксидированный алюминий	1088
V. Непосредственный метод нанесения гальванических покрытий	1094
VI. Другие методы	1098

I. ВВЕДЕНИЕ

Среди металлических конструкционных материалов широкое применение находит алюминий. За период 1950—1980 гг. его мировое производство возросло почти в 12 раз [1]. По прогнозам [2] потребление алюминия к 2000 г. увеличится в 4 раза по сравнению с 1980 г. Так, для защитно-декоративной отделки наносят многослойные покрытия медь—никель—хром, никель—хром (или биникель). В целях защиты поверхности изделий от механического износа осаждают толстые слои хрома, для сообщения антифрикционных свойств — покрытия из сплавов свинец—олово, медь—олово. Для облегчения пайки изделий используют покрытия сплавами олово—свинец, олово—висмут, а также никелевые и серебряные. Последние применяют 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 рекомендуют 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, тонированными под «старую бронзу» или «старое серебро» [3—9].

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

числу относят большое сродство алюминия к кислороду, в результате которого его поверхность в водных растворах быстро покрывается оксидной пленкой, и высокий отрицательный потенциал активированной поверхности, способствующий выделению контактного металла. 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 [3, 4, 9, 10]. 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 электролитах 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 для покрытия изделий из алюминия и его сплавов применяют специальные электролиты и способы обработки покрываемой поверхности. Общие вопросы технологии нанесения гальванических покрытий на алюминий рассматриваются в целом ряде монографий и обзорных статей [3—5, 8—17 и др.]. В соответствии с характером подготовительных операций и поверхности, которая получается в процессе подготовки, предложенные методы нанесения покрытий на алюминий классифицируют следующим образом [4, 11]:

- 1) нанесение покрытий на шероховатую поверхность;
- 2) нанесение покрытий на пленку контактного металла;
- 3) нанесение покрытий на оксидную пленку;
- 4) непосредственный метод;
- 5) другие методы.

Однако одно 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. Практический успех того или иного процесса определяется тем, насколько полно на отдельных его этапах учитываются специфические свойства алюминия и изменение этих свойств при переходе от одного сплава к другому.

II. НАНЕСЕНИЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ НА ШЕРОХОВАТУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

Нанесение покрытий на шероховатую поверхность алюминия, по-видимому, наиболее старый метод. Первые работы относятся к началу века [3, 4, 9]. 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, фтористоводо-

родной и хлоруксусной кислот или их смеси с серной, азотной, фосфорной кислотами. Анодное электрохимическое травление, как правило, проводят в растворах хлоридов, иногда с добавками некоторых солей и кислот. В качестве механической обработки для повышения шероховатости применяют пескоструйную и гидроабразивную обработку [3, 4, 17, 18].

Систематические исследования этого метода [18—24] связаны с разработкой процессов электрохимического травления. Показано, что электрохимическое анодное растворение по сравнению с химическим обеспечивает большее число мест травления на поверхности алюминия и большую равномерность травления [20]. Наилучшие результаты получены при использовании горячего (70—90° С) раствора хлорида натрия. Введение в данный раствор сульфатов и тартратов приводит, по данным авторов [20], к увеличению ионной проводимости поверхностного оксида и способствует получению более развитой поверхности. Коэффициент травления увеличивается примерно на порядок и достигает 30—35, что позволяет получать на алюминии доброкачественные по сцеплению покрытия из обычных электролитов: медные из пиррофосфатного раствора или никелевые из сульфатного [18, 20].

Метод создания шероховатой поверхности, как самостоятельный вид подготовки алюминия перед нанесением гальванических покрытий, в настоящее время находит очень ограниченное применение по следующим причинам [3, 4, 9, 22, 23]:

- 1) недостаточная надежность в обеспечении прочного сцепления покрытия с алюминиевой основой;
- 2) затруднения в получении блестящих декоративных покрытий;
- 3) низкие защитные свойства шероховатых покрытий.

Однако дополнительное электрохимическое или чаще химическое травление с целью некоторого повышения шероховатости поверхности нередко используется как вспомогательная операция при подготовке алюминия и его сплавов под покрытие другими методами [5, 24—26].

III. 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 «immersion» — погружение). Сущность метода заключается в том, что алюминий погружают в агрессивный раствор, содержащий ионы более положительного металла M^{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 компактной пленки и может служить основой, на которую затем наносят гальваническое покрытие.

Возникновение иммерсионного способа связано с развитием метода химической обработки. Еще в работах Уорка по созданию шероховатой поверхности химическими методами было отмечено, что некоторые травильные растворы с высоким содержанием соли более положительного металла не только делают поверхность алюминия более шероховатой, но и образуют контактную пленку, которая облегчает процесс электроосаждения [9]. 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.

Отмечаются следующие факторы, которые позволяют получить гальванические покрытия высокого качества. 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.

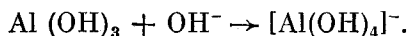
1. Щелочные растворы

Ионы OH^- являются сильнейшими активаторами алюминия. Активирующая способность щелочных растворов достигает максимальных значений при pH 15—16 (концентрация щелочи 5—7 моль/л). В этих условиях скорость саморастворения алюминия при коррозионном потенциале $-(1,4 \div 1,8)$ В составляет 150—170 г/(м²·ч) [27—29]. Уменьшение скорости растворения при более высоких концентрациях щелочи связывают в основном с образованием на поверхности металла твердых алюминатов или продуктов их гидролиза [27]. Обычно в качестве конечного продукта суммарной реакции растворения алюминия в щелочах приводят $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$.



Встречается и другая форма записи этой реакции, где конечным продуктом является анион AlO_2^- . Однако такая форма записи реакции более условна, поскольку существование этой частицы в водных растворах считается маловероятным [30].

На основании исследования механизма коррозии алюминия в щелочных растворах большинство авторов приходит к выводу, что этот процесс протекает через стадии образования и растворения промежуточной оксидной или гидроксидной пассивной пленки [31—33]. По данным [33], в слабощелочных растворах эта пленка имеет структуру байерита, а в сильнощелочных — гидрагиллита, причем скорость коррозии лимитируется процессом



Скорость саморастворения в широком диапазоне потенциалов остается постоянной. Возможность растворения алюминия по активному механизму даже при очень отрицательных потенциалах вызывает сомнение [34] и этот термин часто употребляется лишь для характеристики высокой скорости процесса. Исследования с помощью вращающегося дискового электрода показали существенное влияние на скорость растворения диффузионного фактора — доставки ионов OH^- к корродирующему металлу. Из щелочных растворов предложено осаждать на алюминий контактные пленки цинка, олова, меди, никеля.

Наиболее распространенным методом нанесения на алюминий пленки контактного металла является цинкатная обработка. Этот метод (он подробно описан в [3, 9]) был предложен в США Хевитсоном в 1927 г. В СССР цинкатную подготовку впервые детально исследовал В. И. Лайнер [9]. В настоящее время этому процессу посвящено наибольшее количество публикаций. Проводятся широкие исследования механизма процесса цинкатной обработки и предлагаются новые усовершенствованные электролиты [35, 36].

Цинкатная обработка осуществляется погружением алюминиевого изделия в раствор цинката натрия. 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 контактной пленки без грубого травления основного металла. Принимается во внимание также благоприятное соотношение параметров кристаллической решетки обоих металлов [3].

Цинкатный раствор в простейшем случае состоит из едкого натра и оксида цинка. Толщина и компактность цинковой пленки зависят от концентрации раствора, соотношения компонентов, температуры и времени выдержки в нем изделий из алюминия. Используют растворы, содержащие от 5 до 100 г/л ZnO . В концентрированных цинкатных растворах легче получить пленки высокого качества. Такие растворы не требуют частой замены или корректировки, однако их высокая вязкость затрудняет промывку поверхности и обработку сложнопрофилированных изделий. Разбавленные же растворы ZnO нуждаются в более тщательном технологическом контроле. Чем выше концентрация ионов OH^- , образующих комплекс с цинком, тем меньше толщина и больше компактность пленок. Поэтому в разбавленных цинкатных растворах рекомендуют поддерживать более высокое значение соотношения ионов OH^- и цинка. С увеличением температуры процесса и времени выдержки толщина пленок увеличивается. Как правило, процесс проводят при комнатной температуре. Продолжительность обработки зависит от состава покрываемого сплава. При недостаточной выдержке контактное покрытие не успевает затянуть основной металл, при передержке образуется рыхлая толстая пленка [9].

Достоинством цинкатной обработки является то, что с ее помощью можно покрывать изделия как из чистого алюминия, так и из его сплавов. Применяемые растворы просты по составу и дешевы. Основные недостатки связаны с высоким процентом брака по сцеплению покрытия при обработке ряда сплавов [5, 37] и с низкой коррозионной стойкостью цинковой пленки [3, 38, 39]. Для получения прочно сцепленной с основой пленки требуется тщательное соблюдение режима обработки. Наилучшие результаты получаются на сплавах, легированных медью и марганцем. На высококремнистых сплавах (свыше 12% кремния) достичь хорошего сцепления не удастся [9]. Согласно данным [8, 38], наибольший брак получают на сплавах, легированных электроотрицательными металлами: цинком и, особенно, магнием. В этих случаях рекомендуют проводить обработку в других растворах контактного цинкования [8]. 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 в покрытии, в первую очередь начинает интенсивно растворяться цинковая пленка, оказывая протекторное действие на коррозию основы и покрытия. Коррозия цинка приводит к вспучиванию покрытия продуктами коррозии [38, 39]. Работы

по совершенствованию цинкатной подготовки направлены на устранение отмеченных недостатков.

Основным направлением усовершенствования цинкатной обработки в настоящее время является применение модифицированных цинкатных растворов, 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. В цинкатные растворы вводятся также органические соединения: амины, кислоты, спирты и другие. Отмечена корреляция между качеством пленки и разностью коррозионных потенциалов между пленкой и покрываемым сплавом в цинкатном растворе. Чем меньше эта разность, тем быстрее должен заканчиваться процесс вытеснения цинка, и тем плотнее и тоньше цинковая пленка. Хотя это положение нельзя считать строгим, оно обычно выполняется [8]. В работе [40] показано, что в условиях диффузионных ограничений образуется рыхлая цинковая пленка, а при кинетических ограничениях скорости процесса — компактная. В присутствии модификаторов начальная разность потенциалов между цинковой пленкой и алюминием уменьшается и в процессе контактной обработки она приближается к нулю, что приводит к замедлению контактного обмена во времени. Поэтому в модифицированных цинкатных растворах тщательного соблюдения продолжительности операции не требуется и она меньше зависит от типа покрываемого сплава [41]. Вместе с тем наличие небольшой разности потенциалов между цинковой пленкой и алюминиевой основой в модифицированных растворах при обработке сплавов, содержащих магний и цинк, приводит к необходимости дополнительной катодной поляризации алюминиевых деталей в цинкатной ванне [38].

Один из первых наиболее удачных модифицированных цинкатных растворов содержит добавки хлорного железа и сегнетовой соли [9]. В цинковой пленке, вытесняемой из этого раствора, имеется небольшое количество железа, которое увеличивает коррозионную стойкость и компактность пленки. Сегнетова соль связывает ионы железа в комплекс, удерживая их от выпадения в осадок в щелочном растворе, а также регулирует скорость образования осадка и его структуру. Раствор можно использовать для покрытия таких сплавов, которые в немодифицированном цинкатном растворе покрываются неудовлетворительно. Очень хорошие результаты отмечаются на сплавах, содержащих магний или совместно магний и кремний.

Наибольшее распространение за рубежом получили в последние годы модифицированные цинкатные растворы, содержащие комплексные (главным образом цианидные) соединения меди и никеля. Отмечают, что данные добавки регулируют разность потенциалов между сплавами алюминия и пленкой цинка [41], уменьшают толщину пленки [36, 42], улучшают блеск электролитического осадка металла [36, 43] и значительно повышают прочность сцепления покрытия с алюминием [36, 42, 44]. Медь и никель являются также эффективными легирующими компонентами, повышающими коррозионную стойкость пленок [36]. В процессе «Бондал», например, контактный осадок состоит из 86% цинка, 8% меди и 6% никеля, в процессе «Беттел» — 90% цинка, 5% меди и 5% никеля [36]. Отмечают [38, 42, 45], что цинкатные растворы, модифицированные цианидами меди и никеля, могут применяться для покрытия алюминиевых сплавов, легированных кремнием, магнием и цинком.

В цинкатные растворы иногда вводят органические компоненты. В работах [3, 46] исследовался широкий спектр органических добавок, выполняющих функцию комплексообразующих лигандов и поверхностно-активных веществ. Органические добавки позволяют использовать более

экономичные разбавленные цинкаты растворы и обеспечивают получение тонкой, компактной и прочно сцепленной с основой цинковой пленки.

В ряде технологических процессов с использованием цинкатного метода подготовки алюминия предусматривается после нанесения электролитических покрытий проведение термической обработки изделий. Влияние последней на качество покрытий исследовано В. И. Лайнером [8]. Увеличение прочности сцепления в процессе термической обработки В. И. Лайнер связывает с образованием диффузионного слоя на границе основной металл—покрытие. В качестве оптимальных условий термообработки в процессе никелирования алюминия рекомендуются температура 200—250° С и время 30 мин.

Покрытия более стабильного качества получаются 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. Процесс впервые детально исследован Эдвардсом и Свенсоном [47]. В настоящее время этот прием широко применяют как при использовании обычных, так и модифицированных цинкатных растворов [5, 43, 48, 49]. Отмечается, что в ряде случаев, когда после однократной обработки покрытия недостаточно прочно сцеплены с основой, двукратная цинкатная обработка дает хорошие результаты. В некоторых случаях двукратная цинкатная обработка обеспечивала такую же прочность сцепления покрытия с основой, как и однократная обработка с последующим отжигом [9, 50]. По данным [51] применение двукратной цинкатной обработки позволяет получить прочность сцепления, не уступающую прочности основного металла. Недостатками двойной цинкатной обработки являются увеличение числа технологических операций и дополнительный расход реагентов.

Алюминиевые изделия, покрытые цинковой пленкой, чаще всего подвергаются меднению, электролитическому и химическому никелированию; хромирование, кадмирование, серебрение и покрытия другими металлами используются реже. Для нанесения гальванических и химических покрытий на цинковую пленку применяются как обычные универсальные электролиты, так и специальные, дающие лучшие результаты. Эти электролиты обладают меньшей агрессивностью по отношению к тонкой цинковой пленке, легко повреждаемой и разрушаемой во многих растворах. Затяжку пленки осуществляют сразу после цинкатной обработки и тщательной промывки деталей. В работах [52, 53] отмечается, что даже небольшая задержка деталей с цинковой пленкой на воздухе может значительно снизить прочность сцепления. Ниже приводится характеристика некоторых специальных электролитов.

Для меднения рекомендуют использовать слабощелочные цианидные электролиты с $\text{pH} < 10$, с повышенным содержанием свободных цианидов и добавками тартратов. Рекомендуются также погружение деталей в электролит под током и начальный толчок тока [4, 5, 36, 54].

Для нанесения тонких электролитических никелевых покрытий на изделия с цинковой пленкой — «затяжки» — рекомендованы специальные электролиты. Предлагались электролиты, содержащие цитраты, которые тормозят контактный обмен между пленкой и электролитом никелирования [8]. Однако цитратные электролиты дороги и неустойчивы. Для практического использования более удобны сульфатные электролиты, значение pH которых лежит в пределах от 5,3 до 5,7. Электролиз проводится при температуре 18—25° С и небольшой катодной плотности

тока ($0,5 \text{ А/дм}^2$) [52]. В работе [55] для затяжки цинковой пленки тонким (толщиной около 1 мкм) слоем никеля рекомендован сульфатный электролит матового никелирования, не содержащий хлоридов. Для осаждения тонкого ($2\text{—}3 \text{ мкм}$) слоя никеля предложен ацетатно-гликолевый электролит, в котором ионы Ni^{2+} связаны в комплекс с гликолевой кислотой. Он отличается от сульфатных растворов меньшей агрессивностью, и поэтому к качеству цинковой пленки предъявляются пониженные требования [22, 53]. Электролит успешно применяется при нанесении гальванических покрытий на алюминий в автоматах. В работе [56] рассматривается механизм осаждения никеля на цинковую пленку из этого электролита.

Цинкатная обработка, как отмечалось в работе [57], является наиболее надежным способом подготовки алюминия перед химическим никелированием. В этом случае для осаждения никеля используют малоагрессивные слабокислые и слабощелочные растворы [55, 57—60]. С целью снижения агрессивности никель вводят в виде ацетата и добавляют большие количества лигандов, например цитратов [59] или лактатов [60]. При погружении алюминиевых деталей с цинковой пленкой в раствор химического никелирования процесс осаждения никеля начинается не сразу. Индукционный период, составляющий обычно $10\text{—}20 \text{ с}$, обусловлен отрицательным потенциалом поверхности детали (около $-0,75 \text{ В}$), возникающим при растворении цинковой пленки. Растворение цинка сопровождается контактным выделением никеля и постепенным смещением потенциала в положительную область до $-(0,4 \div 0,45) \text{ В}$ (в зависимости от состава алюминиевого сплава, толщины цинковой пленки и состава раствора химического никелирования). При этом значении потенциал стабилизируется и начинается процесс химического никелирования [58—61].

Установлено [58—61], что цинковая пленка практически полностью растворяется в растворе химического никелирования, но большая часть растворенного цинка впоследствии химически восстанавливается, образуя так называемый «слой, обогащенный цинком». Толщина этого слоя изменяется от 50 до 300 нм . Вместе с тем, корреляции между толщиной «слоя, обогащенного цинком», содержанием в нем цинка и сцеплением не обнаружено. Для повышения надежности сцепления химических никелевых покрытий детали после цинкатной обработки рекомендуется [55] активировать в течение $10\text{—}15 \text{ с}$ в очень разбавленных растворах серной или сульфаминовой кислот.

Проведенный анализ показывает, что цинкатная обработка широко применяется как в СССР, так и за рубежом. Данный способ предлагается как основной или один из основных для подготовки алюминия и его сплавов перед нанесением гальванических покрытий в современных пособиях по гальваностегии [8, 62, 63 и др.], в монографиях [3, 4], обзорных статьях по покрытию алюминия [48, 64—66 и др.], в стандартах СССР [67], США [65] и других стран. Составы современных цинкатных растворов зарубежными фирмами, как правило, полностью не раскрываются. Растворы готовят из композиций, составляемых фирмой-изготовителем в сухом виде или в виде концентрированных растворов [48]. Широкое применение нашли процессы «Бондал», «Беттел», «Персал» и др. Вместе с тем, отмеченные выше недостатки цинкатной обработки стимулируют исследования, направленные на создание других процессов. Эта тенденция особенно характерна для Советского Союза, где количество исследований по цинкатной обработке с конца 50-х годов резко сократилось, а основные усилия исследователей направлены на разработку новых технологических процессов.

В шестидесятых годах в промышленности начинает применяться другой тип щелочных растворов — станнатные, при обработке в которых алюминиевые изделия покрываются пленкой контактного олова. В основ-

ном эти пленки применялись как самостоятельные покрытия для улучшения антифрикционных свойств поверхности алюминия [3, 9, 68]. Первые сообщения [69, 70] об успешном использовании станнатной обработки перед нанесением на алюминий гальванических покрытий относятся к 1964—1965 гг.

Технологический процесс покрытия алюминия с использованием станнатной обработки включает очистку поверхности алюминия традиционными методами, контактную обработку в станнатном растворе, затяжку бронзой в цианидном электролите и меднение в цианидной ванне [41, 48]. Во избежание гидролиза станната в пленке раствора на поверхности изделий их рекомендуют переносить в ванну бронзирования без промежуточной промывки [41, 48, 71]. В последние годы появились процессы станнатной обработки («Альстан 80» и «Альстан 80А»), в которых пленку олова наносят электрохимически в станнатном растворе [48].

Исследования [72, 73] показывают значительное влияние кинетики процесса выделения олова на адгезию покрытий. Отмечают [73], что при станнатной обработке вначале происходит быстрое растворение алюминия, что вызвано большим содержанием свободной щелочи и повышенной температурой раствора. В первые 10—20 с процесса на один осажденный атом олова приходится около 2000 растворенных атомов алюминия. Далее это соотношение резко изменяется, достигая 1 : 6. Одновременно уменьшаются скорости растворения алюминия и выделения водорода, что объясняется закрытием контактным осадком олова основного металла. Процесс осаждения олова начинается на электроположительных легирующих компонентах сплава. Сильное влияние примесей и компонентов сплава на процесс станнатной обработки обуславливает зависимость режима станнатной обработки от типа покрываемых сплавов.

Реакция контактного осаждения олова из станнатных растворов по сравнению с осаждением цинка из цинкатных протекает значительно медленнее и менее равномерно, а образующиеся пленки более тонкие и пористые. Для ускорения осаждения олова и увеличения числа центров кристаллизации алюминиевые изделия в станнатных растворах иногда дополнительно поляризуют катодно. После затяжки бронзой и последующего меднения промежуточный слой между алюминием и медью состоит из обогащенной оловом бронзы [39].

Современные растворы для станнатной обработки наряду с основными компонентами (станнатом натрия и свободной щелочью) содержат композиции добавок, чаще органических лигандов и поверхностно-активных веществ, регулирующих структуру осадков [74]. Растворы, используемые в технологическом процессе, готовят, как правило, из композиций, поставляемых фирмами-изготовителями. Наиболее распространены композиции «Альстан», «Альстан 20 и 30» для очистки поверхности, «Альстан 70; 75; 80 и 80А» для осаждения олова и «Альстан 71» для электролитической затяжки олова слоем бронзы [39, 42, 75, 76].

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 коррозионно устойчива, чем пленка цинка. Однако для приготовления станнатных растворов используются более дорогие и дефицитные реактивы; эти растворы мало устойчивы, подвергаются гидролизу, поэтому их приходится часто менять. Режим станнатной обработки также зависит от типа покрываемого сплава. Так, при покрытии сплавов алюминия с кремнием и магнием она дает неудовлетворительные результаты. Поэтому станнатный процесс, хотя он и дает контактные пленки лучшего качества, рекомендуется применять лишь в специальных областях, когда оправданы высокие затраты [39, 41, 77].

В СССР станнатная обработка не нашла широкого распространения. Исследования процесса станнатной обработки проводились в АН ЛитССР и Ленинградском политехническом институте. Показана возможность использования в станнатном методе пирофосфатных электролитов для электролитического осаждения бронзовых и медных покрытий [71, 78].

Щелочные растворы рекомендуется также использовать для контактного осаждения на алюминий пленок меди и никеля, однако их применение более ограничено, по сравнению с цинкатыми и станнатыми. Для обеспечения растворимости соединений Ni^{2+} и Cu^{2+} в щелочной среде в растворы вводят избыток лигандов, в качестве которых в работах последних лет предлагают использовать амины. В Харьковском политехническом институте разработан аммиакатный электролит контактного меднения алюминия и его сплавов [79, 80]. В этом растворе ионы OH^- оказывают определяющее влияние на морфологию осадка: при $pH < 11,9$ медь практически не осаждается, а при $pH > 13,5$ образуется темное, рыхлое покрытие. Таким образом, рабочий диапазон pH составляет 11,9—13,5. Оптимальная толщина медного осадка 1,3—1,5 мкм. Подслои меди обеспечивают прочное сцепление последующих гальванических осадков с алюминием, хотя может использоваться и как самостоятельное покрытие. Аналогичный электролит для контактного никелирования алюминия и его сплавов предложен в США [81]. В качестве лигандов здесь используются аммиак и органические амины. Обработку ведут при pH около 12 и комнатной температуре. Пленка контактного никеля, по данным авторов, обеспечивает хорошее сцепление последующего электролитического никелевого покрытия с основой.

2. Кислые фторидные и фторборатные растворы

Растворение алюминия в кислых средах происходит также с образованием промежуточной оксидной пленки [31]. Активирующая способность ионов H^+ значительно ниже, чем OH^- . Согласно исследованиям Томаса и сотр. [82, 83], указанное обстоятельство объясняется тем, что высокой реакционной способностью в присутствии H^+ обладают только гидроксogруппы, входящие в состав поверхностного оксида, группы $Al-O-Al$

устойчивы, а оксогруппы $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ Al-O-Al \end{array}$ очень устойчивы. Анионы могут

служить катализаторами процесса растворения алюминия. Среди них наиболее эффективными являются фториды. В присутствии фторидов скорость растворения алюминия значительно возрастает, а коррозионный потенциал сдвигается в отрицательную область до значений $-(1,2 \div 1,35)$ В. Активирующая способность фторидов возрастает с увеличением концентрации, однако в сильно концентрированных растворах она вновь снижается из-за образования пленки фторалюминатов [84]. В промежуточной оксидной пленке на алюминии также содержатся фториды, концентрация которых уменьшается от внешней поверхности к барьерной ее части [85]. Согласно [86], скорость процесса растворения лимитируется доставкой фторида к поверхности алюминия и гетерогенно-фазовой реакцией взаимодействия фторида с оксидом.

Хейман [87] показал возможность контактного осаждения на алюминий пленок цинка, кадмия, олова и меди из фторидсодержащих растворов и их использования для последующего электролитического осаждения металлов. Внедрена новая технология лужения алюминиевой проволоки, в которой на предварительно очищенную поверхность металла контактно осаждают подслои олова из сильноокислого фторидного раст-

вора. Подслои олова затягивают медью в цианидной ванне и затем лудят во фторборатном электролите [88]. Разработана и опробована в полупромышленных условиях технология лужения алюминиевой проволоки, основными операциями которой являются: нанесение пленки сплава цинк—никель из слабокислого фторидсодержащего раствора, электролитическое меднение в пиррофосфатном электролите и лужение [89]. Отмечается, что обе технологии обеспечивают получение доброкачественных покрытий, выдерживающих пайку.

Для контактного осаждения цинка и его сплавов с никелем предложен ряд фторборатных растворов. Фторбораты также являются эффективными активаторами алюминия, несколько уступающими фторидам [87]. Доброкачественные осадки контактного цинка могут быть получены из раствора фторбората цинка при pH 3,0 [8]. Для повышения качества пленки к этому раствору добавляются фторбораты никеля и аммония [3, 90, 91]. Раствор, предложенный в [91], применяется в технологическом процессе «Лимеда Ал» для осаждения на алюминий пленки сплава цинк—никель (30—40% никеля). Изделия погружаются в раствор сначала без тока, а затем следует непродолжительное электроосаждение сплава. Для увеличения прочности сцепления пленки с алюминием в раствор предложено вводить триэтаноламин [92] или синтанол ДС-10 [10]. Перед контактной обработкой рекомендуется проводить травление в растворе, содержащем борфтористоводородную кислоту [25]. На контактную пленку сплава цинк—никель возможно осаждение гальванических покрытий из малоагрессивных электролитов, pH которых находится в пределах 4—10. Наилучшие результаты получаются при меднении в пиррофосфатном электролите и никелировании в сульфатном.

Технология «Лимеда Ал» благодаря некоторым преимуществам ее перед цинкатной обработкой нашла применение на ряде предприятий СССР. К достоинствам этой технологии следует отнести меньшую пористость пленки и повышенную коррозионную стойкость покрытий [93—95], а к недостаткам — более сложное приготовление и эксплуатацию растворов, а также необходимость соблюдения разных режимов обработки для различных сплавов алюминия [4].

В работах последних лет [95—101] исследовалось влияние различных факторов на сцепление гальванических покрытий с алюминием, обработанным во фторборатных растворах контактного осаждения. По мнению авторов этих исследований, сцепление покрытий с основным металлом определяется компактностью структуры контактной пленки и не зависит от ее толщины. Если контактная пленка не сплошная, то на участках, где она отсутствует, сцепление неудовлетворительно. На участках же, где пленка сплава цинк—никель соприкасается с основой, прочность сцепления превышает собственную прочность алюминия. Сцепление может ухудшаться из-за подтравливания алюминия под контактным осадком при передержке во фторборатном растворе или под воздействием агрессивного электролита при осаждении покрытия.

3. Кислые хлоридные растворы

Эффективными активаторами алюминия в кислой среде являются хлориды. Хлориды, согласно классификации, предложенной в [102], относятся к анодно-анионным активаторам. В этом случае активация происходит за счет пробоя пассивной пленки, который может иметь место уже при стационарных потенциалах — (0,4 ÷ 0,65) В. Отмечается [103], что при указанном механизме активирования может происходить не уменьшение толщины пассивной пленки, а лишь увеличение ее дефектности. Последнее обстоятельство приводит к локальному характеру растворе-

ния алюминия, сопровождающегося увеличением шероховатости поверхности. Хлоридные растворы предложены для контактного осаждения никеля, железа, марганца, меди и ряда других металлов [3, 9]. Наибольшее практическое применение в СССР нашло контактное осаждение никеля на алюминий из раствора хлорида никеля в фосфорной кислоте [104, 105]. Никелевая пленка служит основой для последующего химического или электрохимического никелирования. Коррозионная стойкость покрытий, осажденных на контактный никель, значительно выше, чем у аналогичных покрытий, осажденных на цинклатную пленку [106, 107]. Однако более широкому использованию метода препятствует недостаточная надежность сцепления покрытий с основой из некоторых сплавов [108]. В ряде случаев вообще не удается получить доброкачественных контактных пленок. Показано, что термическая обработка повышает прочность сцепления покрытий с основой.

Проводились исследования растворов для контактного меднения алюминия, содержащих хлориды в качестве активаторов [79, 109—111]. Так, в работе [111] с этой целью рекомендуется оксалатный электролит, в состав которого входит небольшое количество хлоридов. Медные осадки, толщиной до 5 мкм, обладают хорошим сцеплением с основой и могут использоваться и как подслой при последующем нанесении гальванических покрытий, и как самостоятельное покрытие, например под пайку.

IV. 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. Процесс получил свое развитие в тридцатые годы, главным образом, благодаря работам Фишера (цитировано по [17]), Траверса [112], Н. Т. Кудрявцева [113]. Для получения анодного оксида в настоящее время чаще всего используют фосфорную кислоту, реже щавелевую, серную, хромовую и другие, применяют также смеси кислот [3, 17, 24, 60]. На анодированный алюминий осаждают никель, медь, кадмий, серебро, железо, цинк и хром [11, 17, 114]. Наиболее распространенными являются меднение в пирофосфатном и никелирование в сульфатном или сульфаматном электролитах. Технологический процесс кроме указанных операций иногда включает дополнительное травление перед оксидированием или после него [9, 113, 115—118] и заключительную термическую обработку покрытий [119, 120].

Достоинством метода является повышенная защитная способность покрытий, связанная с наличием на покрываемой поверхности оксидной пленки. Недостатком является его большая чувствительность к малейшим изменениям в составе обрабатываемых сплавов. Чем чище алюминий, тем большие затруднения возникают при покрытии. Для чистого алюминия анодная обработка вообще не дает положительных результатов. Некоторые медьсодержащие и литейные сплавы покрываются не всегда удовлетворительно. Недостатками процесса являются относительно высокая его стоимость и необходимость иметь для анодирования специальные источники питания с повышенным напряжением [3, 9, 10]. По указанным причинам метод в настоящее время находит ограниченное применение по сравнению с иммерсионным [48]. Современные исследования в области осаждения металлов на оксидированный алюминий направлены на изучение механизма процесса и усовершенствование технологии с целью устранения отмеченных недостатков.

1. Механическая теория адгезии электролитических осадков металлов с оксидированным алюминием

Наиболее распространенной является механическая теория сцепления гальванического осадка с анодной оксидной пленкой. Основы теории заложены в работе Келлера, Хантера и Робинсона [121], которые отметили зависимость структуры анодного оксида от состава электролита анодирования и ряда других факторов и высказали предположение, что структура анодного оксида является определяющим фактором при осаждении на него металлических покрытий. Предполагалось, что поскольку пленки, полученные в фосфорной кислоте, отличаются значительным числом пор большого диаметра, то они должны давать лучшие результаты и при анодировании алюминия перед нанесением на него гальванических покрытий.

Теория рассматривает анодный оксид как диэлектрик, имеющий дискретную структуру. Электрический ток при осаждении покрытий проходит, главным образом, через «слабые места» оксидного слоя, которыми являются поры, микротрещины и иногда включения более благородных металлов. Гальванический осадок начинает осаждаться сначала в порах в виде тонкодисперсных волокон, которые затем срастаются между собой, перебрасывая мостики через пленку. Сцепление достигается за счет механического закрепления покрытия в порах оксидной пленки, которая в свою очередь прочно сцеплена с основным металлом [5, 9, 122]. Эти положения подтверждаются рядом экспериментальных данных. В начале электролиза наблюдается образование электролитического осадка только в отдельных точках катода. Из-за высокой истинной плотности тока первые слои металла при осаждении на оксидный слой имеют темный, даже черный цвет, независимо от того осаждается медь, никель или серебро, и только по мере наращивания покрытия приобретает нормальный вид. По данным [122, 123] прочное сцепление достигается при полном заполнении пор анодной пленки гальваническим осадком. Полученные при этом в порах электролитические осадки имеют вид переплетенных корней дерева [124, 125]. Установлено, что полное заполнение пор анодного оксида электролитическим осадком происходит при осаждении покрытий при невысоких плотностях тока, по-видимому, из-за устранения диффузионных ограничений. В ряде работ [123, 126, 127] при нанесении покрытий на анодный оксид катодную плотность тока рекомендуют постепенно медленно повышать (в первые минуты электролиза) от нуля до стационарного значения. Отмечается корреляция между геометрическими размерами пор и качеством покрытий. Подтверждается, что наиболее крупные и равномерно распределенные поры имеют пленки, полученные в фосфорной кислоте, и этим объясняют тот факт, что при ее использовании получают покрытия высокого качества [17, 24, 121].

Установлено [122], что с увеличением напряжения анодирования диаметр пор увеличивается. Параллельно отмечается рост сцепления покрытий с алюминием [122, 123]. Однако на пленках, полученных при очень высоких напряжениях (60–80 В и выше), затруднена катодная электрокристаллизация металлов, по-видимому, из-за значительной толщины барьерного слоя. Это обстоятельство вместе с уменьшением общего числа пор приводит к сокращению числа центров электрокристаллизации гальванического осадка и к снижению прочности сцепления [24, 122].

Получение доброкачественных покрытий становится возможным, начиная с определенной толщины анодной пленки [24, 123]. При небольшой толщине (т. е. коротком времени анодирования) сцепление неудовлетворительно. Киси [24] в этом случае сравнивает покрытие с деревом, у которого слабые неглубокие корни. Лашмор [123] полагает, что основной вклад в сцепление вносят боковые стенки пор. С увеличением толщины

анодной пленки боковая поверхность пор возрастает, таким образом обеспечивается необходимая прочность сцепления. При большой толщине оксидной пленки из-за уменьшения числа центров кристаллизации электроосаждаемые покрытия могут получаться несплошными [24, 128, 129]. Это явление чаще всего наблюдается для анодных пленок, полученных в серной кислоте.

Некоторые экспериментальные результаты, однако, не могут быть удовлетворительно объяснены на основе механической теории адгезии. По данным авторов работ [24, 123, 128, 129], разница в структуре и размерах пор пленок, получаемых в фосфорной кислоте и в других кислотах (серной, щавелевой и хромовой), невелика. Поры в пленках, полученных в этих кислотах, также могут полностью заполняться гальваническим осадком [17, 124, 125]. Тем не менее, сформированные в фосфорной кислоте анодные пленки обеспечивают значительно более высокую прочность сцепления покрытий с алюминием. Структура анодных пленок на разных сплавах алюминия при достаточной их толщине также мало отличается [122], тогда как прочность сцепления сильно зависит от типа покрываемых сплавов [9, 126].

Отмечают, что электроосаждение металла может происходить не только в порах, но и на внешней поверхности пленки [123], а также на острых краях между углублениями оксида [24]. Эти наблюдения привели к созданию химической теории адгезии электрохимических осадков металлов с анодированным алюминием.

2. Химическая теория адгезии электролитических осадков металлов с анодированным алюминием

В работах Я. И. Александрова, А. Ф. Богоявленского и В. Л. Худякова с сотр. [130—137] развивается химическая теория сцепления покрытий с анодной оксидной пленкой. Основные положения этой теории находят отражение и в работах зарубежных авторов [24, 128, 129, 138]. Теория рассматривает анодный оксид как коллоидно-полимерное образование, обладающее полупроводниковыми свойствами, с включениями анионов из электролита анодирования и легирующих компонентов алюминиевых сплавов.

Формирование электролитического осадка, согласно этой теории, начинается одновременно как в порах оксида, так и на его поверхности. Прочность сцепления электролитического осадка с основой определяется не механическим закреплением осадка в порах оксидного слоя, а наличием химической связи между осажденным металлом и составляющими анодного оксида, главным образом, включениями анионов из электролита оксидирования.

Наибольшую прочность сцепления покрытий при получении оксида в фосфорной кислоте связывают с тем, что фосфат-ионы при анодировании легко внедряются в анодный оксид и создают активные центры для электрокристаллизации металлов. Число центров кристаллизации на таких оксидах значительно выше, чем на оксидах, полученных в растворах других кислот. Методом меченых атомов обнаружено, что введением ряда добавок можно увеличивать (сульфат цинка, полиэтиленгликоль) или уменьшать (серная кислота) количество фосфат-ионов, внедряющихся в анодный оксид, и соответственно изменять прочность сцепления покрытий с анодированным алюминием [130, 139—141].

Включение в анодный оксид легирующих компонентов алюминиевых сплавов и продуктов их окисления приводит к созданию дополнительных центров кристаллизации для осаждающегося металла и, таким образом, способствует увеличению прочности сцепления покрытия с основой. Ус-

тановлено, что с повышением концентрации легирующих компонентов в сплаве содержание фосфат-иона в оксиде несколько увеличивается, что также сопровождается увеличением прочности сцепления. Разные легирующие компоненты в разной степени способствуют увеличению концентрации фосфат-ионов в анодном оксиде. Эти данные позволяют, с точки зрения химической теории, объяснить такие известные факты, как трудности, возникающие при покрытии анодированного алюминия высокой чистоты, и зависимость прочности сцепления от типа покрываемого сплава.

Согласно химической теории, поры оксидной пленки хотя и участвуют в процессе электроосаждения, но не играют решающей роли. Методами рентгеновской дифракции и электронной спектроскопии установлено [131], что удовлетворительное сцепление покрытий с анодированным алюминием может быть получено даже при незначительном заполнении пор электролитическим осадком. Однако химическая теория в деталях пока разработана недостаточно, чтобы отрицать роль пор в процессах электрокристаллизации и в сцеплении покрытий с оксидом алюминия.

Положительной стороной химической теории является то, что она создает предпосылки для разработки общего подхода к анализу процесса электроосаждения металлов на оксидированный алюминий. В литературе последних лет приводятся данные, подтверждающие положения как химической, так и механической теории сцепления гальванических покрытий с анодированным алюминием. Следует отметить, что в своей основе обе теории не противоречат друг другу.

3. Развитие технологических процессов электроосаждения металлов на оксидированный алюминий

Хотя по указанным выше причинам метод осаждения металлов на предварительно оксидированный алюминий находит пока ограниченное применение, однако в последние 10—15 лет количество работ, посвященных его исследованию и совершенствованию, значительно увеличилось. Основная масса публикаций приходится на СССР, США и Японию. Так, американское общество гальваностегов включило изучение электроосаждения металлов на анодированный алюминий в план основных работ: «Проект 41» и «Проект 61». Результаты исследований, проведенных в США, рассмотрены в работах Лашмора [123, 142], Шардейна [122] и Томаса [143].

Анализ показывает, что совершенствование процессов нанесения покрытий на алюминий с предварительным анодированием идет по следующим основным направлениям: 1) разработка новых электролитов для нанесения покрытий на анодный оксид алюминия и способов анодирования; 2) усовершенствование дополнительных операций по модифицированию анодного оксида и предварительной подготовке поверхности; 3) оксидирование и нанесение гальванических покрытий в одной ванне; 4) сочетание процесса анодирования с предварительным выделением металла.

Из современных работ первого направления следует отметить новую технологию серебрения анодированного алюминия в высокопроизводительном сульфатно-аммонийном электролите [144], технологию никелирования анодированных алюминиевых сплавов в сульфатно-тарtratном электролите [145], технологию ступенчатого анодирования алюминиевых изделий (рефлекторов) в фосфорнокислой ванне и последующего никелирования в цитратном электролите [146], технологию меднения анодированных алюминиевых сплавов [147]. В Казанском авиационном институте детально исследованы и внедряются в производство технологические про-

пессы анодирования и последующего нанесения на различные алюминиевые сплавы ряда гальванических покрытий: медь—никель—хром, медь—серебро, медь—кадмий [148—150].

Продолжаются исследования по частичной или полной замене фосфорной кислоты при анодировании алюминия на более дешевые, главным образом серноокислые растворы. Ю. П. Лукашук и Н. А. Марченко [151, 152] разработали технологию анодирования алюминиевых сплавов в серноокислом электролите с последующим электрохимическим меднением. Для улучшения свойств оксидных пленок в раствор анодирования предложено вводить активаторы — фториды и фторсиликаты. Указанные добавки увеличивают в несколько раз активную поверхность оксида и улучшают прочность сцепления с алюминием и его сплавами.

Практическое применение в США получила разработанная Виттроком [153] технология покрытия бамперов автомобилей из высокопрочных алюминий-медь-магниевого сплава никелем и хромом. Первый никелевый слой осаждают из сульфаминового электролита на анодированную в смеси фосфорной и серной кислот основу. Отмечается, что использование медного подслоя нежелательно из-за снижения защитной способности покрытия, вследствие усиления контактной коррозии в его порах. В одной из последних работ [126] Виттрок рекомендует проводить анодирование в очень разбавленном (3%-ном) растворе фосфорной кислоты при высокой температуре (около 60° С) с активированием полученного оксида в сульфаминовой кислоте. Для последующего никелирования предлагается использовать сульфаматный электролит. Отмечена высокая прочность сцепления никелевых осадков с алюминий-цинк-магниевыми сплавами.

Работы второго направления по модифицированию оксидной пленки перед нанесением гальванических покрытий не являются принципиально новыми. Модифицирование пленки происходит в процессе активирования анодированного алюминия — при обработке в разбавленных растворах кислот. Операция входила как составная часть в первые технологические процессы, предложенные в тридцатых годах [3, 17]. Установлено [130], что после активирования возрастает количество центров кристаллизации при последующем электроосаждении металла, что благоприятно сказывается на прочности сцепления покрытия с основой. Наилучшие результаты отмечаются при обработке оксидной пленки в растворах фторидов.

Для активирования оксидных пленок предлагаются растворы сульфаминовой или серной кислот [142, 144]. В работе [154] отмечается, что активирование оксида в сульфаминовой кислоте позволяет производить процесс анодирования в серной кислоте и наносить гальванические покрытия из электролитов обычного состава.

Активирование оксидных пленок можно также проводить в электролитах для нанесения гальванических покрытий путем поляризации переменным током или в растворах для химического никелирования кратковременной электрохимической обработкой [155, 156]. В новой технологии осаждения сплава железо—никель на алюминий, анодированный в фосфорной кислоте, активирование осуществляется в кислом сульфатном электролите для нанесения гальванических покрытий [157]. Анодное активирование в разбавленном растворе плавиковой или сульфаминовой кислоты после анодирования в фосфорнокислой ванне значительно повышает прочность сцепления с алюминием никелевых покрытий, полученных в сульфаматном электролите [123].

Имеются работы, направленные на усовершенствование подготовительных операций перед нанесением оксидной пленки. Согласно [26, 158], травление в 15%-ной соляной кислоте перед анодированием позволяет расширить интервал допустимых концентраций фосфорной кислоты, плот-

ности тока и времени процесса, а также дает возможность получать доброкачественные по сцеплению покрытия на изделиях, анодированных в других кислотах: серной, хромовой и щавелевой. Положительное действие предварительного травления связывают с повышением пористости оксидных пленок на 5—7%. Одновременно повышается шероховатость поверхности, что увеличивает площадь действительного контакта между анодным оксидом и гальваническим покрытием [141].

Третье направление — анодирование и нанесение гальванических покрытий в одной ванне — является сравнительно новым технологическим приемом, предложенным Мондольфо [159, 160], А. Ф. Богоявленским, В. Л. Худяковым [161—163] и другими. Совмещение этих двух операций достигается переключением полярности источника питания. Разработана технология анодирования и нанесения гальванического покрытия в одной ванне при получении цинковых [164], медных [160, 165—167], кадмиевых [165, 166], железных [168] и хромовых [169, 170] покрытий. Установлено [164, 171], что природа катиона металла в оксидированной ванне по-разному влияет на свойства анодного оксида и сцепление гальванических осадков, получаемых из этого же электролита. Положительное действие катионов связывают с их внедрением в оксидную пленку. При осаждении металла эти катионы восстанавливаются, создавая дополнительные центры кристаллизации и способствуя улучшению сцепляемости покрытия с основой.

Преимущества метода оксидирования и электроосаждения в одной ванне заключаются в отсутствии промежуточных операций, при которых оксид может претерпевать нежелательные изменения; в сокращении общего числа операций [165]. Однако эксплуатация ванны, в которой осуществляется и оксидирование и нанесение металлического покрытия, достаточно сложна.

Принципиально новым направлением в развитии метода электроосаждения металла на оксидированный алюминий является сочетание процессов предварительного выделения на алюминии пленки металлов и последующего анодирования. Это направление связано с работами японских исследователей Акияма, Ясухара и др. [138]. На основании электронно-микроскопических, рентгеноструктурных и спектроскопических исследований было установлено, что тонкие пленки металлов, как и легирующие компоненты сплавов, при анодировании могут включаться в оксидную пленку, сформированную в фосфорной кислоте, и в дальнейшем служить дополнительными центрами кристаллизации при осаждении металлов. Японскими авторами [138], а затем Мекельбургом [128], предложена технология меднения анодированного алюминия, включающая предварительное нанесение (контактно или электролитически) железа. При анодировании основная масса железного покрытия растворяется, причем некоторая часть его остается в качестве примеси в оксиде. Предварительное железнение повышает прочность сцепления гальванических осадков с алюминием и его сплавами.

Для улучшения адгезии покрытия рекомендуется следующая обработка: химическое цинкование, снятие цинковой пленки и анодирование в фосфорной кислоте, электролитическое никелирование [172]. Предлагается [119] обрабатывать алюминий в электролите никелирования переменным током. При этом на поверхности алюминия образуется слой оксидов алюминия и никеля. Затем ток меняется на постоянный и происходит осаждение никеля. Отмечается, что процесс электроосаждения металла можно производить и в специальной ванне. Для улучшения сцепления алюминия с никелем рекомендуется заключительная термическая обработка изделий при температуре 100—300° С.

Достоинством указанного направления является то, что оно позволяет

решить вопрос нанесения гальванических покрытий с подслоем оксида на чистый, нелегированный алюминий, недостатком — усложнение схемы технологического процесса.

Следует отметить, что все предлагаемые усовершенствования пока не позволяют полностью устранить основной недостаток метода — зависимость качества осадка от состава покрываемого сплава.

В. НЕПОСРЕДСТВЕННЫЙ МЕТОД НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Непосредственный метод нанесения гальванических покрытий на алюминий и его сплавы 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.

Первые попытки осаждения гальванических покрытий на алюминий непосредственным методом относятся к началу нашего столетия. Однако, согласно [87], проверка старых патентов показывает, что сцепление получаемых покрытий с алюминиевой основой не отвечает необходимым требованиям. Практическое применение нашли только процесс непосредственного цинкования алюминия в цианидном электролите, предложенный Уорком [173], и Вогт-процесс (цитировано по [3]).

Уорк [173] нашел, что при использовании цианидного электролита можно получить удовлетворительный осадок цинка на гладкой поверхности алюминия. Для улучшения качества покрытия он предложил заменить гидроксид натрия в составе электролита на гидроксид аммония и ввести в качестве добавки желатин. Последующая термическая обработка изделий повышала качество покрытия.

Процесс непосредственного цинкования в цианидном электролите ранее использовали в практических целях для получения многослойных покрытий [174]. Отмечают, однако, низкую термостойкость получаемых покрытий и невозможность наносить осадки толщиной более 20—30 мкм. Согласно И. Д. Груеву [175], при нагревании изделий выше 160—170° С на электролитических осадках образуются вздутия.

Вогт-процесс, разработанный в 1929 г. (цитировано по [3]), состоит из следующих основных операций: непосредственное электролитическое осаждение тонкого слоя цинка из цианидного электролита, кратковременное латунирование в цианидной ванне и никелирование в сульфатном электролите. Для упрочнения сцепления покрытия с основой изделия подвергаются термической обработке при 230° С. При необходимости изделия могут быть дополнительно хромированы. Некоторые усовершенствования в Вогт-процесс, касающиеся составов электролитов и режимов электролиза, впоследствии были внесены Ором [176], а также Эдвардсом и Свенсоном [47]. В работе [176] рекомендуется промывка изделий между цинкованием и латунированием и вторая термическая обработка после хромирования. Основное изменение, предложенное в работе [47], заключается в дополнительной цинкатной обработке алюминия и в удалении контактного цинка перед непосредственным электролитическим цинкованием. Эти усовершенствования, однако, не исключили таких недостатков Вогт-процесса, как невозможность покрытия сплавов с высоким содержанием магния (свыше 3%) и необходимость тщательного соблюдения рекомендованных режимов обработки.

Из последующих работ по непосредственному осаждению металлов на алюминий следует отметить исследования Аткинсона [177—179], которые

содержат некоторые предварительные обоснования для выбора условий электроосаждения металлов. Аткинсоном предложены сульфатный электролит никелирования, содержащий в качестве активатора фторборат-ионы, и полилигандные пирофосфатно-оксалатно-аминные электролиты меднения. Однако о практическом использовании этих электролитов сведений не имеется.

Основной недостаток предлагавшихся ранее процессов непосредственного электролитического осаждения металлов на алюминий — недостаточная стабильность сцепления покрытий с основным металлом — объясняется, по-видимому, эмпирическим характером и ограниченностью проведенных исследований.

С конца 50-х годов в Ивановском химико-технологическом институте начали проводиться систематические исследования по теории и практике непосредственного метода электролитического осаждения металлов на алюминий [4]. Необходимая электрохимическая активность покрываемой поверхности достигалась двумя путями: коррозионным взаимодействием поверхности с электролитом и катодным активированием после включения тока. Применение катодного активирования позволяет использовать менее агрессивные электролиты и, таким образом, снизить скорость контактного обмена между алюминием и ионами осаждаемого металла. Сочетание двух указанных выше факторов позволяет получать стабильные результаты по сцеплению гальванических покрытий с основой, не зависящие от состава алюминиевого сплава. В оптимальных условиях прочность сцепления не уступает прочности основного металла.

В проведенных нами исследованиях показано влияние анионного и катионного составов растворов на коррозионное и катодное активирование алюминия [4, 180—191]. Эффективными активаторами алюминия при нанесении на него гальванических покрытий являются фториды, которые рекомендовано с этой целью вводить в состав электролитов. Изучены закономерности влияния этих активаторов на процесс электроосаждения металлов и адгезию покрытий, а также механизм их действия, в широком диапазоне концентраций и pH. Исследованы особенности процесса контактного обмена между алюминием и ионами более положительных металлов, содержащимися в электролите.

Возможность катодного активирования алюминия при непосредственном нанесении гальванических покрытий до наших исследований не была установлена, однако в ряде случаев отмечалось увеличение скорости коррозии при катодной поляризации металла. Этот эффект связывали с изменением pH прикатодного слоя, внедрением протонов в пассивную пленку и ее разрушением водородом, внедрением в поверхность алюминия щелочных металлов [192—197].

Проведенные нами исследования катодного активирования алюминия при электрокристаллизации металлов [198—201] обнаружили, что в соответствии с представлениями Б. Н. Кабанова и сотр. [197] наиболее эффективным каталитическим действием обладают ионы Li^+ .

На основании экспериментальных исследований адгезии покрытий установлено предполагавшееся ранее влияние на нее электролитического наводороживания. Накопление водорода на границе раздела основной металл—покрытие приводит к местному отслаиванию покрытий в виде водородных вздутий. Вероятность образования вздутий увеличивается с повышением плотности тока и зависит от состава электролита, в частности, от наличия катализаторов или ингибиторов наводороживания. Установлено положительное влияние на адгезию покрытий небольших концентраций окислителей, таких как $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (в электролите никелирования) и KNO_3 (в пирофосфатном электролите меднения) [4, 185, 202, 203]. Впервые показано также, что введение в растворы для нанесения покрытий не-

больших количеств окислителей может снижать скорость реакции контактного обмена за счет деполяризации катодного процесса коррозии без заметной пассивации основного металла [4, 204].

Обнаружен эффект увеличения адгезии покрытий со временем, связанный с выходом адсорбированного водорода с границы основной металл—покрытие в окружающую среду (старение) [205]. Этот процесс существенным образом интенсифицируется при отжиге покрытых изделий, который часто используется в качестве заключительной операции при различных способах нанесения гальванических покрытий на алюминий.

Исследованы специфические особенности нанесения многослойных покрытий на алюминий. Показано, что нанесение верхних слоев покрытия может приводить к уменьшению адгезии и образованию вздутий за счет эффектов наводороживания и коррозионного взаимодействия между алюминием и электролитом в порах первого слоя покрытия [4]. Нанесение верхнего слоя покрытия, например кадмия, способного задерживать водород в системе, может полностью подавить положительное влияние заключительной термической обработки на адгезию покрытий. На основании проведенных исследований определены условия и последовательность технологических операций, исключающие отрицательное влияние указанных факторов [4, 206, 207].

В Ивановском химико-технологическом институте разработаны электролиты непосредственного никелирования, меднения, цинкования и на их базе технологические процессы нанесения одно- и многослойных покрытий на различные алюминиевые сплавы как на подвесках, так и в насыпном виде в барабанах. Разработанные технологии включены в ГОСТ 9.047-75 и в ГОСТ 9.035-84, отраслевые стандарты и внедрены на предприятиях машиностроения, приборостроения и других отраслей промышленности [4].

В последние годы исследования в области непосредственного электроосаждения металлов на алюминий расширяются, причем значительная часть новых работ выполнена в СССР. Основное внимание уделяется технологиям меднения и никелирования алюминия.

Работы [208—215] направлены на дальнейшее усовершенствование электролитов для покрытия алюминия и его сплавов, разработанных в Ивановском химико-технологическом институте, а также на их практическое применение в конкретных производственных условиях. Так, в электролиты никелирования рекомендуется вводить дополнительно серноокислый натрий [208]; сообщается о возможности замены хлористого натрия на хлористый никель [209], надсерноокислого натрия на надсерноокислый аммоний, борной кислоты на уксуснокислый натрий [210]. В работах [211—213] приводятся сведения о практическом использовании электролита непосредственного никелирования изделий на подвесках и в насыпном виде в барабанах. В слабокислых электролитах цинкования, содержащих фториды, предложено вместо сульфатов цинка и аммония использовать хлориды [214, 215].

В Харьковском политехническом институте в результате изучения свойств полилигандных растворов разработаны электролиты для непосредственного меднения, блестящего никелирования и латунирования литейных алюминиевых сплавов [216—218]. Для непосредственного меднения силумина (с последующим никелированием и хромированием) предложен высокопроизводительный кислый электролит на основе нитрата меди [219].

В патенте [220] для скоростного меднения алюминиевых сплавов рекомендуется использовать пирофосфатный электролит. Прочность сцепления покрытия с основой, по мнению авторов, обеспечивается применением

тока высокой плотности ($5-10 \text{ А/дм}^2$) в начальной стадии электролиза, что приводит к разрушению оксидной пленки на алюминии. В ряде сообщений [221—224] для меднения алюминиевых изделий (в частности, проволоки, листов) предлагаются слабощелочные электролиты, содержащие смешанные аммиакатные и аминные комплексные соединения меди. Для приготовления электролитов могут быть использованы моноэтаноламин, этилендиамин, пиридин и др. В [223] указывается на необходимость введения в электролиты фторидов с целью улучшения сцепления меди с основой.

Ригером [225] предложен сульфатный электролит для непосредственного никелирования алюминия и его невысоколегированных сплавов, который наряду с традиционными добавками хлорида и фторида, содержит гипофосфит натрия. При использовании этого электролита получают высококачественные, прочно сцепленные с основой покрытия толщиной до 40 мкм. Электролит может быть применен и для нанесения износостойких композиционных никелевых покрытий, содержащих частицы карбидов кремния или бора. Авторы работы [226] сообщают, что прочно-сцепленное с алюминием никелевое покрытие получается в любом электролите типа электролита Уотса при температуре выше 150°C . Кочманом и сотр. [227] рекомендован сернокислый электролит непосредственного цинкования алюминия, позволяющий осаждать как блестящие, так и черные осадки цинка. Этот электролит получил практическое использование. В Институте неорганической химии АН ЛатвССР разработан комплексный электролит «Ниостин» на базе солей двухвалентного олова, имеющий в своем составе восстановитель и поверхностно-активные добавки. Применение «Ниостина» обеспечивает получение блестящих покрытий на ряде металлов, в том числе и на сплавах алюминия [228].

Предложены технологии, в которых поверхность алюминия «затягивается» одним или двумя тонкими слоями металлов, осаждаемыми электролитически непосредственно на очищенную поверхность основы, а затем на обработанную таким образом поверхность наносятся другие покрытия. Во ВНИИ кабельной промышленности разработана технология меднения алюминиевой проволоки, согласно которой перед нанесением медного покрытия электролитически осаждают тонкий (до 0,1 мкм) слой олова из фторидного электролита, приготовленного на смешанном растворителе, содержащем этиленгликоль и воду [229]. В работе [230] на алюминиевые изделия рекомендуется наносить тонкий слой олова из кислого фторборатного электролита с последующим бронзированием (из пиррофосфатного электролита) и осаждением других покрытий из обычно применяющихся электролитов. Для повышения прочности сцепления покрытий с основой в качестве заключительной стадии используют термическую обработку изделий при 275°C в течение 30 мин.

В ГДР разработан способ меднения алюминия, включающий «затяжку» в две стадии: сначала сплавом цинк—олово (0,1—0,2 мкм) из фторборатного электролита, затем медью (0,3—0,6 мкм) из пиррофосфатного с pH 8—8,5. Основное меднение ведется из сульфатного электролита. Этот способ рекомендуется применять для меднения проволоки и для нанесения многослойных защитно-декоративных покрытий [90]. Согласно данным [231], перед нанесением гальванических покрытий поверхность алюминия «затягивается» слоем железа (до 1 мкм) из сульфатного электролита, содержащего фторбораты или фторсиликаты. После нанесения необходимых покрытий из обычно применяющихся электролитов проводится термическая обработка изделий при $150-500^\circ \text{C}$. Отмечается возможность использования электролита железнения для осаждения самостоятельных покрытий большой толщины. Гейнес [232] описывает технологию железнения алюминиевых сплавов, легированных кремнием, с целью увеличе-

ния их твердости и износостойкости. Этот способ включает первоначальную электролитическую «затяжку» основы цинком, а затем медью из цианидных электролитов. Железнение производится из горячего хлоридного электролита. В патенте ВНР рекомендуется перед нанесением тонкого слоя никеля из электролита, содержащего фторбораты, производить дополнительное электрохимическое активирование поверхности алюминия в щелочном растворе с использованием нестационарных форм тока [233].

Развитие непосредственного метода нанесения гальванических покрытий на алюминий стимулируется его простотой, универсальностью и дешевизной технологии. Вместе с тем, значительная часть описанных процессов является результатом эмпирических исследований. Для разработки новых высокоэффективных процессов целесообразно более детальное изучение научных основ метода. Перспективна разработка универсальных электролитов для нанесения гальванических покрытий на сталь, медь и алюминий. Применение таких электролитов позволило бы проводить обработку изделий из различных материалов на одной гальванической линии и обеспечило бы более высокую эффективность процесса.

VI. ДРУГИЕ МЕТОДЫ

В заключение остановимся на работах, не связанных с перечисленными выше методами. Так, например, для нанесения покрытий на алюминий предлагается использовать электролиз расплавов [234], предварительное нанесение подслоя металла в вакууме [235] или подслоя химического никеля [236]. В работе [237] перед нанесением никелевого покрытия рекомендуется проводить катодную активацию поверхности алюминия в соляной кислоте. Предполагается, что в этом случае на поверхности образуется метастабильный слой гидроксида алюминия, который разрушается в процессе осаждения никеля, в результате чего образуется прочная связь металл—металл. В связи с расширяющимся использованием неводных растворов появились соответствующие исследования, посвященные нанесению гальванических покрытий на алюминий [109, 238, 239].

ЛИТЕРАТУРА

1. Woodward A. R. // Proc. Inst. Mech. Eng. 1980. V. 194. P. 85.
2. Wyszynski A. E. // Bänder—Bleche—Rohre. 1982. B. 23. S. 237.
3. Wernik S., Pinner R. The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys. Teddington: Robert Draper Ltd., 1972. 387 p.
4. Лукмский Ю. Я., Горшков В. К. Гальванические и лакокрасочные покрытия на алюминии и его сплавах. Л.: Химия, 1985. 182 с.
5. Инженерная гальванотехника в приборостроении / Под ред. А. М. Гинберга. М.: Машиностроение, 1977. 512 с.
6. Jongking J. C. // Plat. and Surface Finish. 1975. V. 62. P. 1135.
7. Schrantz J. // Ind. Finish. 1977. V. 53. P. 36.
8. Лайнер В. И. Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия, 1974. 559 с.
9. Лайнер В. И. Гальванические покрытия легких сплавов. М.: Металлургиздат, 1959. 138 с.
10. Грилихес С. Я., Евсеева Т. А., Соловьева Л. В. Защитно-декоративные покрытия алюминия. Л.: ЛДНТП, 1980. 24 с.
11. Vanden Berg R. V. // Trans. Inst. Metal. Finish. 1967. V. 45. P. 161.
12. McFadden M. F. // Mod. Metals. 1968. V. 24. P. 74; 80.
13. Maurer K. // Oberflache Surface. 1969. B. 10. S. 986; 1970.
14. Lashmore D. S. // Plat. and Surface Finish. 1985. V. 72. P. 36.
15. Di Bari G. A. // Metal. Finish. 1986. V. 84. P. 23.
16. Raucher G. // Maschinenmarkt. 1987. B. 93. P. 70.
17. Справочное руководство по гальванотехнике / Под ред. В. И. Лайнера. М.: Металлургия, 1969. 418 с.
18. Баташов К. Ш., Космынина М. Т., Ефимова И. А. // Прогрессивные способы подготовки поверхности под покрытие. Л.: ЛДНТП, 1980. С. 17.
19. Баташов К. Ш., Чин Ван Дон, Космынина М. Т. // Высокопроизводительные электролиты для нанесения металлических покрытий. Л.: ЛДНТП, 1975. С. 67.

20. Баташов К. П., Космынина М. Т., Дайно А. В. // Журн. прикл. химии. 1978. Т. 51. С. 1232.
21. Баташов К. П., Космынина М. Т. // Декоративные и защитно-декоративные покрытия. Л.: ЛДНТП, 1973. С. 12.
22. Missel L. // Plat. and Surface Finish. 1977. V. 64. P. 32.
23. Эйчис А. П., Темкина Б. Я. Технология поверхностной обработки алюминия и его сплавов. Москва; Киев: Машиз, 1963. 139 с.
24. Киси М. // Кикай сикэнсе хококу. 1959. № 28. С. 1.
25. А. с. 836213 СССР // Б. И. 1981. № 21.
26. Александров Я. И., Богоявленский А. Ф., Свердлов А. И. // Защита металлов. 1968. Т. 4. С. 75.
27. Сысоева В. В., Артюгина Е. Д. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 921.
28. Адамсон Б. И., Катунцева Т. Е., Смирнов С. Е. // Тр. МЭИ. Электрохимия. 1975. Вып. 248. С. 128.
29. Фатеев Ю. Ф., Вржосек Г. Г., Антропов Л. И. // Вестн. Киевск. политех. ин-та. Сер. хим. машиностр. и технол. 1971. № 8. С. 3.
30. Коттон Ф., Уилкинсон Д. Современная неорганическая химия. М.: Мир, 1969. Ч. 2. 494 с.
31. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Металлургия, 1984. 400 с.
32. Vedder W., Vermylea D. A. // Trans. Faraday Soc. 1969. V. 65. P. 561.
33. Heusler K. E., Allgaier W. // Werkstoffe und Korrosion. 1971. B. 22. S. 297.
34. Синяевский В. С., Вальков В. Д., Будов Г. М. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 224 с.
35. Monterio F. J., Rosa D. H. // Trans. Inst. Metal. Finish. 1984. V. 62. P. 98.
36. Schaer G. // Plat. and Surface Finish. 1981. V. 68. P. 51.
37. Грачева М. П. Гальванотехника при изготовлении предметов бытового назначения. М.: Легкая индустрия, 1970. 340 с.
38. Wyszynski A. E. // Trans. Inst. Metal Finish. 1980. V. 58. P. 34.
39. Enger H. // Galvanotechnik. 1980. B. 71. S. 474.
40. Каушнедас З. П., Стоянова Е. А., Тиминскас А. С. и др. // Тр. АН ЛитССР. 1987. № 2/159. С. 32.
41. Löser L., Meyers C. // Galvanotechnik. 1978. B. 69. S. 306.
42. Baranowski W. // Ibid. 1984. B. 75. S. 692.
43. Nishihama J. // J. Metal Finish. Soc. Jap. 1986. V. 37. P. 477.
44. Sizelove R. R. // Plat. and Surface Finish. 1982. V. 69. P. 28.
45. Wyszynski A. E. // Metalloberfläche. 1981. B. 35. S. 50.
46. Saubestre E. B., Morico S. L. // Plating. 1966. V. 53. P. 889.
47. Edwards J., Swanson C. J. // Trans. Inst. Metal. Finish. 1952. V. 29. P. 190.
48. Metal Finish. Plant and Process. 1979. V. 15. P. 54; 58.
49. Brown L. // Finishing. 1985. V. 9. P. 16.
50. Turner M., Dennis J. K. // Trans. Inst. Metal. Finish. 1986. V. 64. P. 94.
51. Metal. Finish. 1968. V. 66. P. 85.
52. Гайгалас К. И., Разинскене С.-Г. С., Шаполене Б. В. // Исследования в области осаждения металлов: Матер. 18 Республ. конф. электрохимиков ЛитССР. Вильнюс, 1981. С. 268.
53. Missel L., Kishi G. // Metal Finish. 1981. V. 68. P. 37.
54. Пат. 375095 Австрия // РЖХим. 1985. ИЛ359П.
55. Bandrard D. W. // Plat. and Surface Finish. 1979. V. 66. P. 14.
56. Пат. 3989606 США // РЖКоррозия и защита от коррозии. 1977. 12К468П.
57. Schmeling L. // Metalloberfläche. 1986. B. 40. S. 245.
58. Mallory G. O. // Plat. and Surface Finish. 1985. V. 72. P. 86.
59. Armutyanov S., Vangelova T., Stoyanchev R. // Surface Technol. 1982. V. 17. P. 89.
60. Mallory G. O. // 70-th AES Annual Techn. Conf. Proc. Indianapolis. June, 1983. P. 41/1.
61. Вангелова Т. И., Лубнин Е. И., Армянов С. А. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 1655.
62. Modern Electroplating / Ed. F. A. Lowenheim. N. Y.: John Wiley, 1874. 801 p.
63. The Canning Handbook on Electroplating / Ed. B. Tromans. Birmingham: Cannig Ltd, 1978. 1030 p.
64. Александров Я. И. // Износостойкие, антифрикционные и твердые покрытия на легких металлах и сплавах. Л.: ЛДНТП, 1985. С. 12.
65. Lashmore D. S. // Metal Finish. 1984. V. 82. P. 177.
66. Löser L., Ritter V. // Metalloberfläche. 1985. B. 39. S. 221.
67. ГОСТ 9.305-84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. М.: Изд-во стандартов, 1985. 181 с.
68. Brayon L. M. // Metal Finish. 1956. V. 54. P. 54.
69. Wilkowski W. // Galvanotechnik. 1965. B. 56. S. 673.
70. Segb E. J., Jongking J. C., Gownan L. P. // Techn. Proc. 5/st Annual. Convent. Amer. Electroplaters. Soc. St-Louis; Newark; N. Y., 1964. P. 133.

71. Баташов К. П. // Защитно-декоративные покрытия. Л.: ЛДНТП, 1969. С. 3.
72. Стоянова Е., Каушпедас З., Стойчев Д. // Международ. симпоз. «Технология и оборудование для защиты от коррозии металлическими и неметаллическими покрытиями»: Тез. докл. Албена, 1986. Т. 2. С. 304.
73. Стойчев Д., Стоянова Е., Рашков С. // Изв. хим. Бълг. АН. 1983. Т. 16. С. 418.
74. Пат. 4100038 США // РЖХим. 1979. 11Л410П.
75. Jongking J. C. // Plating. 1974. V. 61. P. 762.
76. Di Bari C. A. // Plat. and Surface Finish. 1977. V. 64. P. 69.
77. Wrzecian M. // Galvano. 1969. № 36. P. 185.
78. Бярнотас А. К., Матулис Ю. Ю., Бубялис Ю. С. и др. // Металлические и неметаллические покрытия легких металлов и сплавов. Л.: ЛДНТП, 1970. Ч. 1. С. 33.
79. Харченко Э. П., Райбер З. С., Липко С. Х. // Износостойкие антифрикционные и твердые покрытия на легких металлах и сплавах. Л.: ЛДНТП, 1985. С. 53.
80. А. с. 1171563 СССР // Б. И. 1985. № 29.
81. Пат. 4400415 США // РЖХим. 1984. 13Л293П.
82. Clay I., P. Thomas A. W. // J. Amer. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 2384.
83. Gracham R. P., Thomas A. W. // Ibid. 1947. V. 69. P. 816.
84. Straumanis M. E., Wang J. N. // J. Electrochem. Soc. 1955. V. 102. P. 382.
85. Hurlen T., Johansen K. H. // Acta chem. scand. 1985. V. A39. P. 545.
86. Wiedmer E., Grauer R. // Aluminium. 1974. V. 50. P. 268.
87. Heiman S. // Trans. Electrochem. Soc. 1949. V. 95. P. 205.
88. Wrzecian M. // Galvano-Organ. 1980. V. 49. P. 775.
89. Alt H. O., Christie I. R. // Trans. Inst. Metal Finish. 1983. V. 61. P. 67.
90. Пат. 117697 ГДР // РЖХим. 1982. 17Л376П.
91. А. с. 336375 СССР // Б. И. 1972. № 14.
92. А. с. 398704 СССР // Б. И. 1973. № 38.
93. Каушпедас З. П., Бубялис Ю. С., Раджюнене Б. С. // Методы нанесения покрытий на легкие металлы и легированные стали. М.: МДНТП, 1978. С. 30.
94. Тиминскас А. С., Юрвичене М. И., Каушпедас З. П. // Подготовка поверхности перед нанесением гальванических покрытий. М.: МДНТП, 1980. С. 93.
95. Каушпедас З. П., Тиминскас А. С., Юрвичене М. И. Влияние условий активации поверхности алюминия на пористость медных гальванических покрытий. Рукопись деп. в ЛитНИИТИ. 14.12.83, № 1156.
96. Каушпедас З. П., Юрвичене М. И., Тиминскас А. С. Влияние распределения элементов по линии отрыва на прочность сцепления гальванопокрытий с алюминиевой основой. Рукопись деп. в ЛитНИИТИ 15.12.83, № 1157.
97. Каушпедас З. П., Тиминскас А. С. Влияние продолжительности обработки алюминия во фторборатном иммерсионном растворе на обрабатываемую поверхность. Рукопись деп. в ЛитНИИТИ 24.12.84, № 1335.
98. Каушпедас З. П., Тиминскас А. С. Влияние условий обработки алюминия в иммерсионных растворах на структуру иммерсионной пленки и прочность сцепления гальванических покрытий с основой. Рукопись деп. в ЛитНИИТИ 24.12.84 № 1336.
99. Каушпедас З. П., Тиминскас А. С., Юнтонис С. Э. Растворение алюминия с иммерсионным цинковым покрытием в пирофосфатном электролите меднения. Рукопись деп. в ЛитНИИТИ 25.12.84. № 1337.
100. Каушпедас З. П., Тиминскас А. С., Бернатовичус Т. К. // Тр. АН ЛитССР. Сер. Б. 1985. № 6. С. 27.
101. Каушпедас З. П., Тиминскас А. С. // Тр. АН ЛитССР. 1981. № 2/159. С. 25.
102. Давыдов А. Д., Камкин А. Н. // Электрохимия. 1978. Т. 14. С. 979.
103. Тимонов А. М., Беркман Е. А., Сысоева В. В. Эллипсометрическое исследование поверхности алюминия при потенциостатической поляризации в нейтральных растворах солей. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ 1982. № 196.
104. А. с. 152160 СССР // Б. И. 1962. № 23.
105. А. с. 224248 СССР // Б. И. 1968. № 25.
106. Нанух Э. З. // Защита металлов. 1985. Т. 21. С. 274.
107. Нанух Э. З. // Подготовка поверхности перед нанесением гальванических покрытий. М.: МДНТП, 1980. С. 90.
108. Редько Ф. Ф., Кушевич И. Ф., Алексеева Н. Е. // Методы нанесения покрытий на легкие металлы и легированные стали. М.: МДНТП, 1978. С. 34; С. 41.
109. Березюк Ю. Н. // Защитные металлические и оксидные покрытия и исследования в области электрохимии. М.; Л.: Наука, 1965. С. 66.
110. Цветков Н. С., Заренюк О. С. // Журн. прикл. химии. 1960. Т. 33. С. 636.
111. Karunakaran K., Nayak B. // J. Electrochem. Soc. India. 1981. V. 30. P. 15.
112. Travers W. J. // Trans. Electrochem. Soc. 1939. V. 75. P. 201.
113. Кудрявцев Н. Т., Державина Ю. Л. // Вестн. электропром-ств. 1934. № 8. С. 29.
114. Гальванические покрытия в машиностроении // Под ред. М. А. Шлугера и Л. Д. Тока. М.: Машиностроение, 1985. Т. 2. 247 с.
115. Богоявленский А. Ф., Александров Я. И., Свердлов А. И. // Электрохимическое

- осаждение и применение покрытий драгоценными и редкими металлами. Харьков: ХПИ, 1972. С. 26.
116. Заявки 61-84395 Япония // РЖХим. 1987. 16Л307П.
 117. *Kanakaraj D., Venkatchalam R., Narasimhan Y., Subramanian R.* // Bull. Electrochem. 1986. V. 2. P. 273.
 118. Александров Я. И., Лианкумович А. Г., Лузгова Н. Е. и др. // Республ. конф. «Экономика сырьевых, материальных и топливно-энергетических ресурсов в химической и нефтехимической пр-ти»: Тез. докл. Казань, 1986. С. 44.
 119. Пат. 3515650 США // РЖХим. 1971. 10Л3734П.
 120. Пат. 2637686 США // РЖХим. 1956. 16777П.
 121. *Keller F., Henter M. S., Robinson D. L.* // J. Electrochem. Soc. 1953. V. 100. P. 411.
 122. *Schardein D. Y.* // Plat. and Surface Finish. 1984. V. 71. P. 64.
 123. *Lashmore D. S.* // Ibid. 1981. V. 68. P. 48.
 124. *Yutaka F., Toshiro F., Masaichi N.* // J. Metal. Finish. Soc. Jap. 1985. V. 36. P. 18.
 125. *Fukuda Y., Fukushima T.* // J. Metal. Finish. Soc. Jap. 1982. V. 33. P. 232.
 126. *Wittrock H. J.* // Plat. and Surface Finish. 1980. V. 67. P. 44.
 127. А. с. 692914 СССР // Б. И. 1979. № 39.
 128. *Meckelburg E.* // Galvanotechnik. 1979. B. 70. S. 1094.
 129. *Saji T., Akiyama A., Yasuchara K.* // J. Metal. Finish. Soc. Jap. 1971. V. 22. P. 409.
 130. Худяков В. Л., Шишкин Л. Н. // Структура и механические свойства электролитических покрытий. Тольятти: ТДНТП, 1979. С. 168.
 131. Морозов З. Н., Трапезников В. А., Худяков В. Л. // Там же. С. 172.
 132. Александров Я. И. // Электрохимия. 1979. Т. 15. С. 168.
 133. Александров Я. И. // Там же. 1976. Т. 12. С. 350.
 134. Богоявленский А. Ф. // Металлические и неметаллические покрытия легких металлов и сплавов. М.: МДНТП, 1972. С. 3.
 135. Александров Я. И. // Прикладная электрохимия. Казань: КХТИ, 1977. Вып. 6. С. 40.
 136. Морозов З. Н., Худяков В. Л., Шишкин А. Н. // Электрохимия. 1974. Т. 10. С. 1075.
 137. Худяков В. Л. // 8 Всесоюз. науч.-техн. конф. по электрохимической технологии. Казань: КХТИ, 1977. С. 42.
 138. *Akiyama A., Yasuchara K., Tanaka K., Saji T.* // Plating. 1971. V. 58. P. 594.
 139. Александров Я. И. // Прикладная электрохимия. Теория, технология и защитные свойства гальванических покрытий. Казань: КХТИ, 1981. С. 23.
 140. Богоявленский А. Ф., Александров Я. И., Матяж Н. К. // Прикладная электрохимия. Казань: КХТИ, 1975. Вып. 5. С. 17.
 141. Александров Я. И., Азоевский Ф. А., Богоявленский А. Ф. и др. // Прикладная электрохимия. Теория, технология и защитные свойства гальванических покрытий. Казань: КХТИ, 1983. С. 37.
 142. *Lashmore D. S.* // Metal. Finish. 1980. V. 78. P. 21.
 143. *Thomas D. E.* // Plat. and Surface Finish. 1982. V. 69. P. 57.
 144. Кудрявцева И. Д., Кукоз Ф. И., Букас Л. Н. // Защита металлов. 1985. Т. 21. С. 276.
 145. А. с. 894022 СССР // Б. И. 1981. № 48.
 146. Пат. 2920632 ФРГ // РЖХим. 1981. 21Л327П.
 147. Аюнджян А. С., Селивогина В. Н., Рекус И. П. К вопросу анодирования алюминиевых сплавов с последующим меднением. Рукопись деп. в ВИНТИ. М., 20.04.84. № 2521.
 148. Александров Я. И., Богоявленский А. Ф. // Науч.-техн. семинар «Структура и механические свойства электролитических покрытий»: Тез. докл. Тольятти-ТДНТП, 1979. С. 165.
 149. Александров Я. И. // Методы нанесения покрытий на легкие металлы и легированные стали. М.: МДНТП, 1978. С. 14.
 150. Александров Я. И. // Анодное окисление металлов. Казань: КАИ, 1982. С. 36.
 151. Лукашук Ю. П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. С. 1775.
 152. Марченко Н. А., Лукашук Ю. П. // Электродные процессы и методы их изучения: Тр. 2 Укр. республ. конф. по электрохимии. Киев, 1978. С. 268.
 153. Пат. 3098804 США // РЖХим. 1965. 12Л280П.
 154. Заявка 55-154599 Япония // РЖКоррозия и защита от коррозии. 1982. 3К345П.
 155. Заявка 52-56028 Япония // РЖХим. 1978. 4Л326П.
 156. Заявка 59-140398 Япония // РЖХим. 1986. 4Л411П.
 157. Сидельникова С. П., Бобанова Ж. И. // Электронная обработка материалов. 1985. № 5. С. 52.
 158. Александров Я. И. // Защита металлов. 1969. Т. 5. С. 281.
 159. Пат. 2495941 США // Chem. Zbl. 1950. N 23. S. 2731.
 160. *Levenson D. W., Mondolfo L. F.* // Plating. 1966. V. 53. P. 986.
 161. Богоявленский А. Ф., Иванов Б. Е., Худяков В. Л. // Журн. прикл. химии. 1960. Т. 33. С. 368.

162. Худяков В. Л. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань: КАИ, 1964.
163. А. с. 134091 СССР // Б. И. 1960. № 23.
164. Александров Я. И. // Анодирование металлов. Казань: КАИ, 1984. С. 20.
165. Герасименко А. А. // Методы нанесения покрытий на легкие металлы и легированные стали. М.: МДНТП, 1978. С. 26.
166. А. с. 555173 СССР // Б. И. 1977. № 3.
167. Александров Я. И. // Анодное окисление металлов. Казань: КАИ, 1981. С. 43.
168. Афанасов Б. В. // Научно-технический семинар «Совершенствование технологии гальванических покрытий»: Тез. докл. Киров: КПИ, 1986. С. 43.
169. Худяков В. Л. // Журн. прикл. химии. 1962. Т. 35. С. 979.
170. Марченко Н. А., Липко С. Х. // Вестн. Харьковск. политехн. ин-та, 1973. № 79. С. 29.
171. Александров Я. И. // Анодное окисление металлов. Казань: КАИ, 1983. С. 19.
172. Пат. 3493474 США; РЖХим. 1971. 8Л422П.
173. Work H. K. // Trans. Electrochem. Soc. 1931. V. 60. P. 117.
174. Крамер Б. М., Брагина Р. А. // Химические и электрохимические методы обработки легких металлов и сплавов. Л.: ЛДНТП, 1964. Ч. 3. С. 32.
175. Груев И. Д. // Там же. Л.: ЛДНТП, 1964. Ч. 3. С. 39.
176. Ore R. // Bull. Inst. Metal. Finish. 1953. V. 3. P. 163.
177. Atkinson J. T. N. // J. Electrochem. Soc. 1958. V. 105. P. 24.
178. Atkinson J. T. N. // Plating. 1960. V. 47. P. 509.
179. Пат. 2871171 США // С. А. 1959. V. 53. N 11. 9863D.
180. Лукомский Ю. Я., Чанкина Н. И., Васильев В. В. Исследование катодного активирования алюминиевой подложки при электроосаждении меди из пиррофосфатного электролита. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ. М., 1978. № 2076.
181. Лукомский Ю. Я., Орловский А. М., Васильев В. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. С. 1301.
182. Лукомский Ю. Я., Васильев В. В., Коньшев И. И. // Там же. 1976. Т. 19. С. 1463.
183. Лукомский Ю. Я., Кузьмин Л. Л. // Там же. 1963. Т. 6. С. 119.
184. Лукомский Ю. Я., Кузьмин Л. Л. // Там же. 1963. Т. 6. С. 637.
185. А. с. 165955 СССР // Б. И. 1964. № 20.
186. Лукомский Ю. Я., Ланина С. Я., Григорьева И. И. // Защита металлов. 1968. Т. 4. С. 326.
187. А. с. 268114 СССР // Б. И. 1970. № 13.
188. Лукомский Ю. Я., Горшков В. К. // Защита металлов. 1971. Т. 7. С. 410.
189. Прияткин Г. М., Лукомский Ю. Я., Гудзюк Г. П. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1983. Т. 26. С. 328.
190. Прияткин Г. М., Лукомский Ю. Я. // Там же. 1986. Т. 29. С. 82.
191. Лукомский Ю. Я., Прияткин Г. М. // Защита металлов. 1986. Т. 22. С. 417.
192. Koeshe H. // Z. Phys. Chem. 1962. B. 34. S. 87.
193. Koeshe H. // Werkstoffe und Korrosion. 1963. B. 14. S. 557.
194. Розенфельд И. Л., Персианцева В. П., Зорина В. Э. // Защита металлов. 1979. Т. 15. С. 89.
195. Видем К. // Тр. III международ. конгресса по коррозии металлов. Т. I. М.: Мир, 1968. С. 526.
196. Фатеев Ю. Ф., Вржосек Г. Г., Антропов Л. И. // Тр. I Укр. республ. конф. по электрохимии. Ч. I. Киев: Наук. думка, 1973. С. 184.
197. Зак Л. И., Кабанов Б. Н. // Электрохимия. 1965. Т. 1. С. 68.
198. Васильев В. В., Ополовников В. Р., Лукомский Ю. Я. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. С. 1086.
199. А. с. 541900 СССР // Б. И. 1977. № 1.
200. Лукомский Ю. Я., Мулина Т. В., Овакимян Р. Г. и др. // Защита металлов. 1982. Т. 18. С. 459.
201. Васильев В. В., Ополовников В. Р., Лукомский Ю. Я. // Электрохимия. 1983. Т. 19. С. 965.
202. А. с. 191983 СССР // Б. И. 1967. № 4.
203. Макарова О. В., Лукомский Ю. Я. // Науч.-техн. семинар «Совершенствование технологии гальванических покрытий»: Тез. докл. Киров: КПИ, 1980. С. 102.
204. Лукомский Ю. Я. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1961. Т. 4. С. 821.
205. Лукомский Ю. Я. Дис. ... канд. техн. наук. Иваново: ИХТИ, 1963. 90 с.
206. Коптева Р. В., Лукомский Ю. Я., Гамбург Ю. Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. С. 1242.
207. Лукомский Ю. Я., Невский О. И., Коптева Р. В. // Защита металлов. 1976. Т. 12. С. 606.
208. Ильин В. А., Богородицкая В. А., Элькинд А. В. // Декоративная отделка металлов. Л.: ЛДНТП, 1969. Ч. 1. С. 43.
209. Катомина А. А., Криволапов В. П. и др. // Технол. и организация производства. 1969. № 4. С. 60.
210. Гинцберг С. А., Иванов А. Ф., Тюренок Г. В. // Металлические и неметаллические покрытия легких металлов и сплавов. М.: МДНТП, 1972. С. 144.

211. *Лихачев В. А., Малышев В. Г.* // Науч.-техн. семинар «Совершенствование технологий гальванических покрытий»: Тез. докл. Киров: КПИ, 1983. С. 23.
212. *Урванцева Т. В., Хранилов Ю. П., Смирнов В. О. и др.* // Там же. С. 24.
213. *Лихачев В. А., Огибалов И. П.* // Прикладная электрохимия. Теория, технология и защитные свойства гальванических покрытий. Сб. статей. Казань: КХТИ, 1985. С. 44.
214. *Селиверстов В. П.* Цинкование алюминия и его сплавов. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ. М., 19.07.85, № 736.
215. *Селиверстов В. П.* Блестящее цинкование алюминия. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ. М., 16.03.87, № 269.
216. *Дмитриева Л. Н., Полякова Л. М.* // Вестн. Харьк. политехн. ин-та. 1981. № 177. С. 47.
217. *Орехова В. В., Дмитриева Л. Н., Мозговая А. Г.* // Износостойкие антифрикционные и твердые покрытия на легких металлах и сплавах. Л.: ЛДНТП, 1985. С. 37.
218. *Орехова В. В., Мозговая А. Г., Ключко Н. П.* // Науч.-техн. семинар «Совершенствование технологий гальванических покрытий»: Тез. докл. Киров: КПИ, 1983. С. 24.
219. *Полтавцева Г. А., Стрельцова Л. В., Зыкова В. Ф.* // Износостойкие антифрикционные и твердые покрытия на легких металлах и сплавах. Л.: ЛДНТП, 1985. С. 16.
220. Пат. 54875 СРР // РЖКоррозия и защита от коррозии. 1974. 4К290П.
221. *Janjua M. B. J., Verrier M. F., Robinson D. Z.* // Plating. 1973. V. 60. P. 1124.
222. Пат. 3775205 США // РЖХим. 1974. 20Л601П.
223. Пат. 775179 Бельгия // РЖКоррозия и защита от коррозии. 1979. 10К233П.
224. *Mladenović S., Vračar L.* // Zaštita materijalna. 1973. T. 21. S. 80.
225. Пат. 3246323 ФРГ // РЖХим. 1985. 5Л331П.
226. Заявка 59-50193 Япония // РЖХим. 1985. 9Л505П.
227. *Кочман Э. Д., Нагорный Л. М.* // Методы нанесения покрытий на легкие металлы и легированные стали. М.: МДНТП, 1978. С. 49.
228. *Витиня И. А., Пурин Б. А.* // 37-е Совещ. Международ. о-ва электрохимиков. Вильнюс, 1986. Т. II. С. 305.
229. А. с. 1032047 СССР // Б. И. 1983. № 28.
230. Пат. 4092448 США // РЖКоррозия и защита от коррозии. 1979. 5К313П.
231. Заявка 56-36718 Япония // РЖКоррозия и защита от коррозии. 1982. 10К325П.
232. *Gaynes N. S.* // Ind. Finish. and Surface. Coat. 1975. V. 27. P. 6.
233. Пат. 180996 ВНР // РЖХим. 1985. 21Л346П.
234. Пат. 3522021 США // РЖХим. 1971. 5К313П.
235. *Ройх И. Л., Колтунова Л. Н.* // Твердые износостойкие гальванические покрытия. М.: МДНТП, 1976. С. 65.
236. Пат. 3472742 США // РЖХим. 1971. 1Л326П.
237. *Wasserman A.* // Plat. and Surface. Finish. 1982. V. 69. P. 58.
238. А. с. 198878 СССР // Б. И. 1967. № 14.
239. *Гурин В. Н., Обухов А. П.* // Журн. прикл. химии. 1961. Т. 34. С. 1891.

Ивановский химико-технологический институт