

Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук;
С.С. Перевозников, научн. сотр.;
В.С. Шендюков, мл. научн. сотр;
О.Г. Пуровская, научн. сотр;

(НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ С УЛУЧШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Трудности нанесения гальванических покрытий на деформируемые сплавы алюминия обусловлены низким электроотрицательным потенциалом алюминия и высокой его склонностью к окислению с образованием тонкой и плотной поверхностной оксидной пленки.

Для получения качественных гальванических покрытий (никелевых, хромовых, медных и др.) на алюминиевых сплавах необходимо полное удаление с них оксидной пленки и создание развитого микрорельефа поверхности, что в значительной степени определяется предварительной подготовкой их поверхности. Также используются приемы по сближению потенциалов между деформируемыми сплавами алюминия и наносимым покрытием, что достигается за счет нанесения тонких иммерсионных пленок из цинка, олова и др. металлов и последующего нанесения подслоя из никеля или меди методом химического или электрохимического осаждения из нейтральных растворов [1].

В данной работе предложены способы подготовки поверхности алюминиевых сплавов, позволяющие наносить толстослойные функциональные покрытия никель–металлоид методом электрохимического осаждения через подслоя химически осажденного Ni-P, минуя стадию нанесения иммерсионных покрытий.

Для обезжиривания образцов деформируемых сплавов алюминия (Д16Т, Д16, АМг, АМц и др.) использовали раствор состава (г/л): $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – 25 – 35; Na_2CO_3 – 25 – 100; NaOH – 20 – 30; смачиватель ОП-7 – 1. Температура 50 – 70 °С, время обезжиривания 3 – 5 мин. Для удаления обнажившихся в процессе обезжиривания интерметаллидов алюминия с примесными атомами металлов [2] и их дисперсных соединений, проводили операцию химической полировки из раствора состава (мл/л): H_3PO_4 – 625, H_2SO_4 – 250, HNO_3 – 125 при температуре 110 – 120 °С, в течение 30 секунд. Электронно-микроскопические снимки, представленные на рисунке 1, свидетельствуют об изменении микрорельефа поверхности после полирования:

глубоких впадин и выступов не зафиксировано (рис. 1 б). В случае сплавов Д16 и Д16Т необходимо проведение дополнительной операции осветления поверхности в растворе HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ г/см}^3$) 285 мл/л при температуре $18 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 30 секунд для удаления тонкой дисперсной пленки контактно пересажженной меди из полирующего раствора. После операции осветления поверхность становилась ровной по цвету и однородной по структуре. Для деформируемых сплавов алюминия АМц и АМг осветления поверхности не требуется.

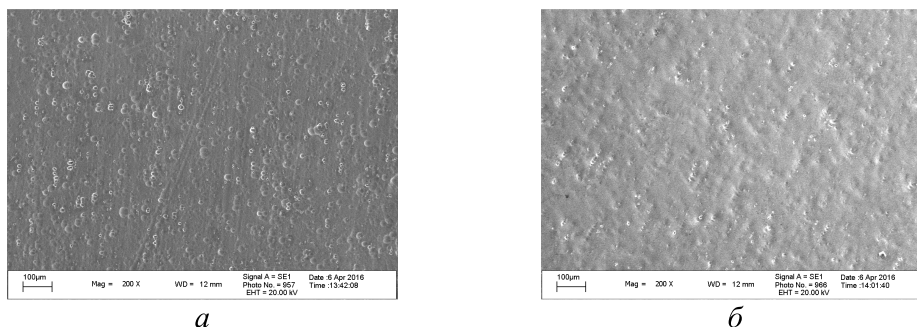


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки поверхности сплава алюминия АМг после операций обезжиривания (а) и полирования (б)

Для создания равномерного разветвленного микрорельефа поверхности и увеличения ее шероховатости использовали как щелочные, так и кислые травители, составы которых приведены в таблице 1. Из данных таблицы видно, что наибольшая скорость травления алюминиевых сплавов ($0,5 \text{ мкм/с}$) достигается при использовании травителя №1, который обеспечивает и наиболее высокую степень шероховатости поверхности ($R_a = 2,5 - 3,8 \text{ мкм}$).

Таблица 1 – Составы травителей, режимы и скорость травления деформируемых сплавов алюминия

Компоненты раствора, г/л	№ травителя				
	1	2	3	4	5
H_2SO_4	340	–	–	–	–
NaCl	150	–	–	25–35	–
HCl	–	–	–	–	330
HNO_3	–	50	450–680	–	–
CH_3COOH	–	350	–	–	–
H_3PO_4	–	600	–	–	–
HF	–	–	80–140	–	165
NaOH	–	–	–	125–150	–
Скорость, мкм/с	0,5	0,1	0,1	0,4	0,3
Температура, $^\circ\text{C}$	35–45	60–90	18–25	50–60	18–25

Скорость травления в растворах № 2 и № 3 невысока ($0,1 \text{ мкм/с}$), шероховатость поверхности не превышает $R_a = 1,9 \text{ мкм}$. Хотя в растворах №4 и №5 скорость травления в 3–4 раза выше, по

сравнению с таковой из растворов №2 и №3, шероховатость поверхности мала и составляет 0,6 – 1,2 мкм.

На рисунке 2 представлены микроснимки поверхности деформируемого сплава алюминия Д16Т после обработки в различных составах травителей. Из рисунка видно, что наиболее развитый микро-рельеф поверхности с размерами зерен 30 – 50 нм образовался в результате обработки поверхности Д16Т в растворе №1, наименее развитый с размерами зерен 5 – 20 нм – в растворе №4.

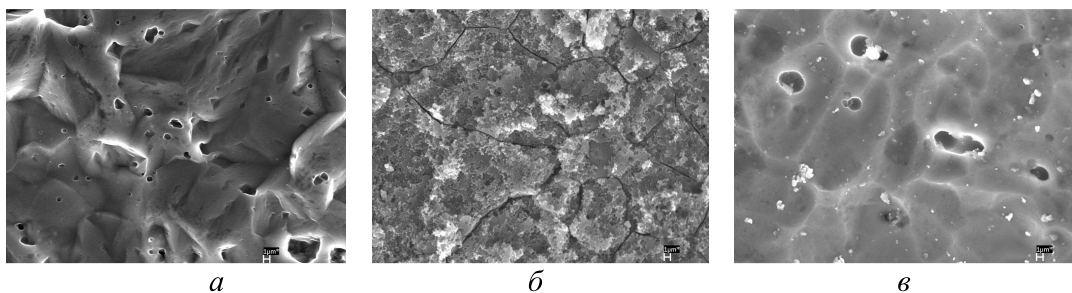


Рисунок 2 – СЭМ-изображения поверхности сплава алюминия Д16Т, обработанного различными травителями: а – № 1; б – № 3; в – № 4

Качество подготовки поверхности алюминиевых сплавов оценивали по прочности сцепления химически осажденного подслоя Ni–P (3 мкм) с подложкой после электрохимического осаждения функционального покрытия Ni–В (3 – 9 мкм) или Ni–P (20 мкм и более) методом нанесения сетки царапин и скотч-тестирования. Установлено, что важную роль в получении финишного покрытия с высокой адгезионной прочностью к подложке играет выбор растворов химического осаждения подслоя Ni–P. В таблице 2 приведены составы кислых растворов (рН 3,8 – 5,2), которые, в отличие от щелочных растворов, работают стабильнее, обеспечивают более высокое содержание фосфора в покрытии (9,5 – 10,1 вес. %) с рентгеноаморфной структурой. Выбранные растворы отличаются природой лигандов, работают в интервале температур 90 – 95 °С и обеспечивают осаждение покрытия со скоростью 13 – 18 мкм/ч. Для определения защитной способности подслоя Ni–P, образцы толщиной 3 мкм погружали в 3,5 % раствор NaCl и фиксировали наличие пор по появлению на поверхности образца видимых продуктов коррозии. Подслои Ni–P, полученные из растворов № 1 – 3, имели обширные очаги коррозии по всей поверхности и не могли обеспечить надежную защиту алюминиевой подложки и высокую адгезионную прочность при дальнейшем осаждении финишного покрытия. Подслои Ni–P, полученный из раствора № 5, в отличие от всех остальных растворов, содержит меньше фосфора (5,9 вес. %) и имеет аморфно-кристаллическую структуру. Он оказался пригодным в качестве подслоя для дальнейшего осаждения финишно-

го покрытия Ni–В, осуществляемого из слабокислого электролита никелирования (рН 4 – 5), и не выдержал скотч-тестирования при осаждении толстослойного покрытия Ni–Р из кислого электролита никелирования (рН 1,8 – 2). Подслой Ni–Р, полученный из раствора №4, удовлетворял всем требованиям синтеза функциональных покрытий с высокой адгезионной прочностью к подложке.

Таблица 2 – Составы кислых растворов никелирования

Компоненты, г/л	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№5
NiSO ₄ ·7H ₂ O	21,2	21,2	27,0	25	–
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	–	–	–	–	25
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	24,0	24,0	28,0	25	25
Молочная кислота (40%) мл/л	28,0	28,0	25,0	–	–
Пропионовая кислота	2,2	2,2	–	–	–
Янтарная кислота	–	12,0	–	–	–
Уксусная кислота	–	–	–	10	–
Аминоуксусная кислота	–	–	–	–	20
Яблочная кислота	–	–	12,0	–	–
NaCH ₃ COO·3H ₂ O	–	–	–	10	25
Тиомочевина	–	–	–	0,002	–
Скорость, мкм/ч	13	16	13	15	18
Содержание фосфора, вес. %	9,8	9,5	10,1	9,8	5,9
Наличие пор	+	+	+	–	–

Таким образом, в результате проведенного исследования были предложены составы растворов и условия предварительной подготовки поверхности деформируемых сплавов алюминия; нанесения на них подслоя Ni–Р методом химического осаждения и получения функциональных покрытий Ni–В и Ni–Р с высокой адгезионной прочностью. Были разработаны технологические процессы и нанесены функциональные покрытия Ni–В на детали электрических соединителей (сплав алюминия Д16Т) и толстослойные покрытия Ni–Р на диафрагмы (сплав алюминия АМг), используемые в производстве приборов аэрокосмической техники ОАО «Пеленг».

ЛИТЕРАТУРА

1. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование: учебное пособие. Под ред. Кудрявцева. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, – 2014. – 192 с.
2. Семенычев, В.В., Салахова Р.К. О природе образования «черных точек» на поверхности деталей из алюминиевых сплавов в процессе анодного оксидирования // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета – 2014. Т.45, №3.– С. 79-83.