# Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»

На правах рукописи

Merel

Жирухин Денис Александрович

# Разработка процессов активации поверхности титана и химического нанесения никеля

2.6.17. Материаловедение

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

**ДИССЕРТАЦИЯ** 

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

д.т.н., профессор

Ваграмян Т.А.

# оглавление

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	9
1.1. Свойства титана и его сплавов	9
1.1.1. Технический титан	10
1.1.2. Структура поверхности титана и его сплавов	11
1.1.3. Коррозия титана в растворах минеральных кислот	12
1.1.4. Коррозия титана в растворах органических кислот	20
1.1.5. Растворение оксидных пленок на титане	25
1.2. Химическое осаждение никель-фосфорных покрытий	
1.2.1. Влияние фосфора на структуру никелевого покрытия	35
1.2.2. Влияние содержания фосфора на плотность покрытия	
1.2.3. Механические свойства покрытия	37
1.2.4. Паяемость никелевого покрытия	
1.2.5. Растворы химического никелирования, работающие при пониженн температурах	ых 37
1.2.6. Совершенствование процесса химического никелирования	41
1.3. Выводы по аналитическому обзору литературы	41
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	42
2.1. Приготовление растворов	42
2.2. Методика осаждения никель-фосфорных покрытий	42
2.2.1. Подготовка поверхности образцов	42
2.2.2. Определение скорости осаждения никель-фосфорных покрытий	43
2.2.3. Аналитический контроль состава раствора никелирования	43
2.3. Определение скорости растворения титана	45
2.4. Морфология покрытия	46
2.5. Исследование адгезионных свойств покрытий на титане BT1-0 и спл ОТ4-1	аве 46
2.6. Электрохимические измерения	47
2.6.1. Измерение потенциала разомкнутой цепи	47
2.6.2. Измерение электрохимического импеданса	47

2.7. Измерение блеска покрытий	49
2.8. Испытание на разрывной машине	49
2.9. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия	49
2.10. Рентгенофлуоресцентный анализ	50
2.11. Эллипсометрическое измерение толщины поверхностных пленок на титане	50
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	52
3.1. Зависимость скорости растворения титана от состава растворов активацего поверхности	ии 52
3.2. Сканирующая электронная микроскопия	60
3.3. Исследование толщины поверхностных пленок на титане BT1-0	61
3.4. Результаты рентгено-фотоэлектронной спектроскопии	63
3.5. Результаты импедансной спектроскопии	68
3.6. Исследование зависимости потенциала разомкнутой цепи от природы раствора	70
3.7. Исследование процесса химического осаждения никелевого покрытия	74
3.8. Паяемость никелевого покрытия	86
3.9. Статические механические испытания	86
3.10. Обработка сплава титана ОТ4-1	87
3.11. Корректировка растворов	90
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	94
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	96
ПРИЛОЖЕНИЕ №1	112
ПРИЛОЖЕНИЕ №2	114
ПРИЛОЖЕНИЕ №3	116

# введение

#### Актуальность темы исследования.

Титан и его сплавы применяются в качестве конструкционного материала в различных отраслях промышленности, что обусловлено совокупностью его механических и физико-химических свойств.

По сравнению со сталью, алюминием, медью и их сплавами, титан обладает большей коррозионной устойчивостью за счет образования на поверхности плотной пленки оксидов. Титан обладает высоким удельным электрическим сопротивлением ( $\rho = 0,58 \text{ Om} \cdot \text{Mm}^2/\text{M}$ ), что в ряде случаев приводит к необходимости гальванического или химического нанесения металлических покрытий с более высокой электропроводностью (медь, серебро). Нанесение гальванических покрытий позволяет значительно расширить сферу использования изделий из титана. Высокая склонность титана к пассивации осложняет процесс предварительной подготовки его поверхности к нанесению покрытий и приводит к необходимости применения большого количества промежуточных операций для обеспечения надежного сцепления покрытия с основой.

Из технической литературы известно, что обычно подготовка титана и его сплавов перед нанесением покрытий заключается в активации (травлении) концентрированными растворами кислот, способствующей модификации оксидных пленок на поверхности титана.

В зависимости от типа сплава титана подбирается соответствующий вариант подготовки поверхности. Как правило, используются смеси азотной, соляной, плавиковой и серной кислот. Применение кислотных растворов приводит к растравлению поверхности и образованию шлама, а накопление водорода в кристаллической структуре титана - к существенному ухудшению его механических свойств. Другим способом подготовки поверхности является цементация (контактное осаждение цинка и никеля) на предварительно обработанном титане, но из-за сложности используемых составов такой вид подготовки применяют значительно реже.

## Степень разработанности темы.

Применяемые в настоящее время процессы обработки поверхности титана не позволяют обеспечить высокую адгезию химически осаждаемых на нём никелевых покрытий.

Поэтому разработка технологии обработки поверхности титана ВТ1-0 и широко используемого в промышленности сплава ОТ4-1 перед последующим химическим нанесением никель-фосфорных покрытий с высокой адгезией является актуальной задачей.

Настоящая работа выполнялась в рамках научного направления РХТУ им. Д.И. Менделеева «Новые технологии и материалы для обработки поверхности изделий и защиты от коррозии».

## Цели и задачи работы.

Целью данной работы являлась разработка процессов активации поверхности титана и последующего химического никелирования, обеспечивающих высокую адгезию покрытия.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Установление взаимосвязи между элементным составом поверхностной пленки на титане и величиной адгезии химически осажденного никелевого покрытия.

2. Разработка раствора активации поверхности титана перед нанесением химических никелевых покрытий.

 Разработка раствора химического осаждения никель-фосфорного покрытия на титан, обеспечивающего высокую адгезию к активированной поверхности титана.

4. Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств полученных никелевых покрытий и определение параметров процессов активации поверхности титана и химического осаждения никель-фосфорного покрытия.

#### Научная новизна.

1. Впервые установлена связь между величиной адгезии никельфосфорного покрытия к титановой основе и составом поверхностной пленки оксида титана. Показано, что образование на поверхности нестехиометрических оксидов титана ( $TiO_{x, x} < 2$ ) способствует наилучшему сцеплению осаждаемого никелевого покрытия с титановой основой.

2. Впервые показано, что предложенный способ модификации поверхностной пленки на титане способствует химическому осаждению никеля при более низких температурах.

## Теоретическая и практическая значимость.

Предложен новый состав раствора, позволяющий проводить процесс активации поверхности титана ВТ1-0 и его сплава ОТ4-1 для последующего нанесения гальванических или химических покрытий с высокой адгезией. Разработан раствор для химического никелирования титана, обеспечивающий высокую адгезию (патент № RU 2762733 C1). Данные процессы внедрены на ООО ПК "НПП СЭМ.М", г. Москва; ООО "Специальные покрытия", г. Королев.

### Методология и методы исследования.

Методологическая основа диссертации представлена анализом современной научной литературы по теме работы, а также общепринятыми методами проведения лабораторных исследований и обработки экспериментальных данных.

## На защиту выносятся следующие положения:

 – экспериментальные данные о влиянии компонентов активирующего раствора на строение и элементный состав поверхностной пленки на титане и последующую адгезию химически осажденных никелевых покрытии;

 – экспериментальные данные о влиянии компонентов активирующего состава на процесс химического никелирования, а также структуру и свойства полученных никелевых покрытий на титановой основе.

#### Личный вклад автора.

Автором лично проведены все эксперименты по разработке процесса обработки титана перед нанесением химических покрытий, самостоятельно подготовлены образцы для коррозионных испытаний, физических и физикохимических исследований, осуществлена интерпретация полученных результатов. Соискатель принимал непосредственное участие в подготовке публикаций.

Степень достоверности полученных результатов подтверждается проведением исследований на современном оборудовании, а также хорошей воспроизводимостью экспериментальных данных.

#### Апробация работы.

Основные положения и результаты научно-квалификационной работы обсуждались на конференциях: Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов, посвященная 90-летию со дня рождения чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарова (Москва, 2017); Всероссийская научно-техническая конференция "Современные достижения в области металловедения, технологий литья, деформации, термической обработки и антикоррозионной защиты легких сплавов" (ВИАМ, 2017); XIV Международный конгресс по химии и химической технологии (МКХТ-2018, Москва); International Conference on Metallurgy and Materials (Чехия, Острава, 2019); Международная конференция «Обработка поверхности и защита от коррозии», посвящённая году науки и технологий в РФ и 100-летию высшего образования в РХТУ им. Д.И. Менделеева (Москва, 2021); XVII Международный конгресс по химии и химической технологии.

## Публикации.

По результатам диссертации опубликовано 10 работ, в том числе 2 печатные работы в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК Минобрнауки, 1 печатная работа в рецензируемом журнале, цитируемом в SCOPUS и Web of Science, 7 тезисных докладов на международных конференциях. Получен 1 патент РФ.

# Структура и объем работы.

Диссертационная работа изложена на 116 страницах, содержит 32 рисунка, 24 таблицы и состоит из введения, обзора литературы, методик эксперимента, экспериментальной части, заключения, списка литературы из 159 наименований и 3-х приложений.

# ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Титан – один из стратегических металлов современной промышленности. Разнообразие применений титана и его материалов в качестве всевозможных изделий, например: корпусов химических аппаратов и реакторов атомных электростанций, деталей машин, агрегатов в машиностроении и авиации, обусловлено его существенными преимуществами по сравнению с другими металлическими материалами.

Одно из этих преимуществ связано с высокой коррозионной устойчивостью поверхностной оксидной пленки. Спрос на титан неуклонно растет и эта тенденция, очевидно, будет продолжаться.

Среди металлов, применяемых в настоящее время в качестве конструкционных материалов в различных отраслях народного хозяйства, по содержанию в земной коре он уступает только таким металлам, как алюминий, магний и железо [1-9].

#### 1.1. Свойства титана и его сплавов

Механические свойства титановых сплавов находятся на уровне прочных сталей, имеющих  $\sigma_{\rm B} = 600\text{-}1000$  МПа. Вследствие низкого удельного веса удельная прочность изделий из титановых сплавов при комнатной температуре в 1,5 раза выше, чем у стальных, и в 2 раза выше, чем у алюминиевых.

Коррозионная стойкость титановых сплавов во многих агрессивных средах находится на уровне стойкости таких благородных металлов, как серебро и золото. Титан немагнитен и используется в электромеханике и электронике, например для деталей навигационных приборов.

Титановые сплавы имеют малый термический коэффициент линейного расширения (в 2 раза меньше, чем у аустенитных сталей) и низкий модуль упругости (в 2 раза меньше, чем у стали), благодаря чему в теплонапряженных титановых конструкциях термические напряжения в них в 3-4 раза ниже, чем в стальных конструкциях при прочих равных условиях.

Несмотря на то, что титан имеет высокую стоимость, зачастую это компенсируется совокупностью его механических и физико-химических свойств, в отличие от других металлов, а в некоторых случаях он является единственным материалом, который пригоден для изготовления определенного оборудования или конструкций, способных работать в данной среде и в конкретных условиях [7].

#### 1.1.1. Технический титан

Металлургическая промышленность поставляет полуфабрикаты технического титана двух марок: ВТ1-00 и ВТ1-0, отличающихся содержанием примесей (кислорода, азота, углерода, железа, кремния и др.).

Это материалы малой прочности, причем титан ВТ1-00, содержащий меньше примесей, отличается меньшей прочностью и большей пластичностью. Основное достоинство технического титана – высокая технологическая пластичность, что позволяет получать из него даже фольгу.

К недостаткам титана следует отнести высокую склонность к водородной хрупкости, в связи с чем содержание водорода не должно превышать 0,008 % в титане BT1-00 и 0,01 % в BT1-0.

Сплав ОТ4-1 относится к числу наиболее технологичных титановых сплавов: является малопрочным, малолегированным псевдо α-сплавом системы Ti-Al-Mn. Он хорошо деформируется в горячем и холодном состояниях и предназначен в основном для изготовления листов, лент и полос, а также плит, поковок, прутков, труб и профилей. Недостатки этого сплава: сравнительно невысокая прочность; очень большая склонность к водородной хрупкости.

#### 1.1.2. Структура поверхности титана и его сплавов

Адгезия покрытий к поверхности титана тем ниже, чем толще и пористее слои его оксидов, в основном состоящие из соединений титана в степени окисленности (3+) и (4+). Образование этих оксидов на поверхности возможно из-за коррозии титана по электрохимическому механизму, с участием кислорода воздуха и адсорбированной на его поверхности воды. Изначально образующийся катион титана (2+), вследствие своей высокой химической активности, доокисляется в титан (3+), который, в свою очередь, в виде оксида, фиксируется на поверхности, затем медленно превращается в титан (4+), образуя смесь стехиометрических и нестехиометрических оксидов (TiO<sub>2</sub> и TiO<sub>2-x</sub>, где x = 0,3 - 0,5), обладающих полупроводниковыми свойствами р-типа [5].

Согласно выводам некоторых исследователей, компактная беспористая пленка образуется в том случае, если возникающий оксидный слой обладает большим молекулярным объемом, чем атомный объем окисляющегося металла (но не более чем на 15%) [10-12]. В случае окисления титана соотношение молярных объемов металла и оксида равно 1,76, что способствует образованию на окисляемой поверхности сплошной, практически беспористой пленки.

Окислению титана посвящено большое количество работ [13-21]. При высокотемпературном окислении на поверхности титана образуется оксид с кристаллической структурой рутила, что подтверждается рентгенографическими исследованиями [15]. Автором [16] был предложен механизм образования оксида при высокотемпературном окислении поверхности титана, согласно которому рост оксидной пленки происходит на границе раздела оксид-металл со стороны металла, а не с внешней поверхности и, следовательно, процесс контролируется стадией диффузии кислорода через слой оксида. В работах [20,21] высказано предположение, что снижение скорости окисления при таких условиях связано с диффузией газообразного кислорода через слой оксида, что является лимитирующей стадией для данного процесса.

#### 1.1.3. Коррозия титана в растворах минеральных кислот

На воздухе металлический титан самопроизвольно покрывается оксидной пленкой, имеющей толщину порядка 1,5-100 нм. Пленку оксида на титане также можно получить электрохимическим методом – анодным оксидированием. Титан демонстрирует отличную коррозионную стойкость во многих окисляющих кислотных средах, таких как хромовая и азотная кислоты, и в некоторых разбавленных кислотных средах (серная кислота), благодаря легкому образованию высокозащитной оксидной пленки, которая обладает высокой химической стойкостью [22-24]. Было установлено, что эта защитная пленка в основном состоит из  $TiO_2$  [25]. По этой причине титан широко используется в промышленности [1-9,26-28]. Оксидная пленка обеспечивает титану стойкость к коррозии до тех пор, пока сохраняется её целостность. Однако галогенид ионы могут растворять защитную оксидную пленку, что приводит к появлению дефектной пористой пленки и потере её защитных свойств, особенно в кислых растворах [28-33].

Ион фтора может реагировать с защитной оксидной пленкой на титане с образованием растворимых соединений фторида титана [34-36]. Предлагаемый механизм выглядит следующим образом [36]:

$$TiO_2 + 4H^+ + 6F^- \rightarrow TiF^{2-}_6 + H_2O(1)$$

Несмотря на то, что фторид-ион может реагировать с окислами титана, это не приводит к катастрофическому повреждению защитной пленки, если его концентрация не превысит критического значения [31,32,35]. Многие исследователи отмечают, что коррозионное поведение титана при концентрации фторидов ниже критического значения аналогично его коррозионному поведению в растворах без фторид-ионов, однако скорость коррозии значительно увеличивается при превышении критической концентрации [31,35-37]. Почти все указанные исследования были выполнены в нейтральных или слабокислых растворах [31,35,37-39], и только в работе [32] исследовалась кинетика анодного растворения титана во фторидсодержащих 1 М растворах хлорной кислоты и предложено объяснение существования критического значения концентрации фторид-иона.

Зависимость потенциала разомкнутой цепи титана от времени погружения в 0.05 М раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащий различные концентрации фторидионов, показаны на рисунке 1 [40]:



Рисунок 1 - Зависимость потенциала разомкнутой цепи титана от времени нахождения в 0.05 М растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащем фторид-ионы различной концентрации

При концентрации фтора ниже 0.001 М потенциал разомкнутой цепи (ПРЦ) со временем увеличивается, свидетельствуя об утолщении на поверхности пленки оксидов, образовавшихся до погружения в раствор, и поверхность титана подвергается самопроизвольной пассивации [40]. ПРЦ показывает заметный отрицательный сдвиг в растворах с концентрациями фтора выше 0,001 М, что свидетельствует о растворении оксидной пленки [26,41]. Это явление подтверждается другими исследователями [31,32,37], которые назвали критическим значением максимальную концентрацию фторид-ионов, при которых титан еще может сохранять пассивацию. Критическое значение концентрации фтора, установленное в данной работе, составляет 0,001 М. Однако, по всей видимости, критическое значение находится в пределах от 0,001 М до 0,002 М, в зависимости от температуры и условий перемешивания электролита.

Результаты исследований методом электрохимического импеданса титана при потенциале разомкнутой цепи в растворе 0,05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с различными концентрациями ионов фтора показали (рисунки 1-3), что в случаях отсутствия фторид-иона и при 0,0005 М концентрации фторид-ионов высокоемкостное поведение, характерное для пассивных материалов, индуцируясь от средних до низких частот с фазовыми углами, приближающимися к 90°, свидетельствует о формировании в этих условиях высокоустойчивой и компактной пленки [42].

С другой стороны, в растворах с концентрацией фторид-ионов 0,002 М, 0,003 М и 0,005 М максимальные значения фазовых углов приближаются примерно к 60°, что подтверждает наличие пористой (некомпактной) пленки в этих условиях [43]:



Рисунок 2 - Диаграммы Найквиста для титана при ПРЦ в растворах 0,05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с различными концентрациями фторид-ионов. Вставка представляет собой увеличение области прямоугольника



Рисунок 3 - Диаграммы Боде для титана при ПРЦ в растворах 0.05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с различными концентрациями фторид-ионов

15

Спектры электрохимического импеданса были проанализированы с использованием эквивалентных схем (рисунок 4), которые широко используются в качестве моделей пассивных пленок на титане, с одной временной константой (эквивалентная схема A) и двумя временными константами (эквивалентная схема B) [37,41-44].

Принято считать, что цепь А представляет собой компактную пленку, образованную на титане, которая действует в качестве барьера и препятствует коррозии. Напротив, схема В представляет собой еще одну пленку, состоящую из барьероподобного внутреннего слоя и пористого наружного слоя [41-44]. Таким образом, в этих двух моделях R<sub>b</sub> и C<sub>b</sub> соответствуют сопротивлению и емкости барьерного слоя, R<sub>p</sub> и C<sub>p</sub>– сопротивлению и емкости пористого слоя, а R<sub>s</sub>– сопротивлению раствора:



Рисунок 4 - Эквивалентные цепи (а), использованные для описания спектров электрохимического импеданса. Эквивалентная схема А: в отсутствии фторид-ионов; эквивалентная схема В - 0,0005 М, 0,002 М, 0,003 М и 0,005 М. Результаты экспериментов и смоделированные данные (b) для титана в растворе 0,05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с 0 М и 0,005 М фторид-ионов

Спектры для титана в растворе без ионов фтора хорошо моделируются цепью А, а в растворах содержащих фторид-ионы – цепью В. Рассчитанные параметры эквивалентных цепей приведены в таблице 1:

Таблица 1 - Параметры эквивалентных цепей, полученные путем подбора экспериментальных результатов спектров импеданса [43]

$C_{M}(F),$	R <sub>s</sub> ,	C <sub>p</sub> ,	R <sub>p</sub> ,	C <sub>b</sub> ,	R <sub>b</sub> ,
моль/дм <sup>3</sup>	Ом*см <sup>2</sup>	мк $\Phi/cm^2$	кОм*см <sup>2</sup>	мк $\Phi/cm^2$	кОм*см <sup>2</sup>
0	5,2	-	-	170,4	104,0
0,0005	4,5	164,7	1,4	283,9	22,4
0,002	5,2	821,7	0,15	206100	0,3
0,003	3,6	641,4	0,12	229700	0,3
0,005	4,3	478,3	0,06	246700	0,1

Следует отметить, что эквивалентные цепи, используемые для бесфторидного и 0,0005 М растворов, различаются, хотя характер изменения ПРЦ при этих концентрациях фторид-ионов одинаков.

Согласно [44], вследствие малой толщины внешнего пористого слоя и низкого удельного сопротивления по сравнению с внутренним барьерным слоем, вклад этого пористого слоя в электрохимические свойства довольно мал. Поэтому в поведении титана в растворе с ионами фтора 0,0005 М доминирует внутренний барьерный слой, свойства которого аналогичны свойствам в растворе без ионов фтора.

Кроме того, причина, по которой  $R_p$  в растворе с ионами фтора 0.0005 M значительно ниже  $R_b$ , может заключаться в том, что ион фтора взаимодействует только с внешним слоем пленки, а не с внутренним слоем. При увеличении концентрации фтора с 0,0005 M до 0,002 M  $R_b$  уменьшается, а  $C_b$  резко возрастает, что свидетельствует о значительном ухудшении коррозионной стойкости. В этом случае внутренний слой больше не может выступать в качестве барьер-

ного против коррозии [43]. При более высоких концентрациях фторид-ионы могут взаимодействовать не только с внешним, но и с внутренним оксидным слоем.

Наличие фторид-ионов в оксидной пленке титана было подтверждено с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС). На рисунке 5 показаны глубинные РФЭС профили пленки, образовавшейся на титане после 8-часовой выдержки в растворе 0.05 М  $H_2SO_4$  с различными концентрациями фторид-ионов [44].



Рисунок 5 - Глубинные РФЭС профили пленки, сформированной на титане после 8 ч выдержки в растворе 0.05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с ионами фтора (а) 0.05 М, (б) 0.0005 М, (в) 0.002 М и (г) 0.005 М. Вставка представляет собой увеличение области прямоугольника

Оценочная толщина пленки [44] представлена в таблице 2:

Таблица 2 - Толщина и глубина содержащей фторид-ионы пленки, образующейся на поверхности титана в растворе 0.05 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с различными концентрациями фторид-ионов

Концентрация фтора, моль/дм <sup>3</sup>	0	0,0005	0,002	0,005
Толщина пленки, нм	3	3	3	3
Глубина, содержащая F ионы, нм	0	1	3	3

Морфология поверхности титана после 24-часовой выдержки в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащих фторид-ионы, представлена на рисунке 6. Когда концентрация фторид-иона составляет 0,0005 М, на титане не наблюдается явной коррозии. При увеличении концентрации фторид-иона до 0,002 М обнаруживается равномерная коррозия. Когда концентрация фторид-иона достигает 0,003 М, коррозия титана ярко выражена:



Рисунок 6 - Морфология поверхности титана после 24-часовой выдержки в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержащих (а) - 0,0005 M, (b) - 0,002 M и (c) - 0,003 M фторид-ионов

# 1.1.4. Коррозия титана в растворах органических кислот

Титан обычно показывает хорошую коррозионную стойкость в органических средах (таблица 3), что находит широкое применение. Титан является незаменимым конструкционным материалом в процессе под названием «Wacker» для производства ацетальдегида путем окисления этилена в водном растворе хлоридов металлов. Отмечают также успешное применение титана в производстве терефталевой и адипиновой кислот [45].

Как правило, присутствие влаги (даже следовых количеств) и кислорода благоприятно сказывается на пассивности титана в органических средах. В безводных органических средах трудно поддерживать пассивность титана. Например, метиловый спирт может вызвать коррозионное растрескивание под напряжением в нелегированном титане, когда содержание воды ниже 1,5% [46,47]. При высоких температурах в безводной среде, где может происходить диссоциация органического соединения, возможно водородное охрупчивание титана.

Раствор	Концентрация, %	Температура, °F ( °C)	Скорость коррозии mpy, (мм/год)
Уксусный ангидрид	99-99.5	68 (20) - Кипение	<5 (<0.127)
Адипиновая кислота + 15-20% глутаровая + уксусная кислоты	25	380-392 (193-200)	~0
Раствор адипонитрила	Пар	700 (371)	0.3 (<0.008)
Адипилхлорид + хлорбензол	_	_	0.1 (0.003)
Анилина гидрохлорид	5-20	95-212 (35-100)	<0.03 (<0.001)
Анилин + 2% хлорида алюминия	98	600 (316)	804 (20.4)

Таблица 3 - Стойкость титана в средах органических соединений [2	45	L
--	----	---

Продолжение таблицы 3 - Стойкость титана в средах органических соединений [45]

Раствор	Концентрация, %	Температура, °F ( °C)	Скорость коррозии mpy, (мм/год)
Бензол + HCl, NaCl	Пар и жидкость	176 (80)	0.2 (0.005)
Четыреххлористый углерод	99	Кипение	<5 (<0.127)
Хлороформ	100	Кипение	0.01 (0.001)
Хлороформ + вода	_	Кипение	5 (0.127)
Циклогексан + следы муравьиной кислоты	_	302 (150)	0.1 (0.003)
Этилендихлорид	100	Кипение	<5 (<0.127)
Формальдегид	37	Кипение	<5 (<0.127)
Тетрахлорэтилен	100	Кипение	<5 (<0.127)
Тетрахлорэтан	100	Кипение	<5 (<0.127)
Трихлорэтилен	99	Кипение	<0.1 (<0.003)

Поведение титана зависит от того, является ли окружающая среда восстановителем или окислителем. Известно несколько органических кислот, которые взаимодействуют с титаном – горячая неаэрированная муравьиная кислота, горячая щавелевая кислота, концентрированная трихлоруксусная кислота и растворы сульфаминовой кислоты. Аэрация улучшает стойкость титана в этих кислотных растворах (таблица 4) [47].

Титан корродирует со скоростью 2,54 мм/год в кипящей 0,7% сульфаминовой кислоте. Добавление к этому раствору хлорида железа (0,375 г/л) снижает скорость коррозии до 0,031 мм/год [47]. Кипящие растворы, содержащие более 3,5 г/л сульфаминовой кислоты, могут быстро разрушить титан.

Титан устойчив в уксусной кислоте [48] в широком диапазоне концентраций и температур, значительно превышающих точку кипения. Он устойчив в растворах терефталевой и адипиновой кислот при температуре до 400 °F (204 °C) при их концентрации до 67%.

Хорошая устойчивость наблюдается к лимонной, винной, стеариновой, молочной и дубильной кислотам (таблица 4):

Кислоты	Концентрация, %	Температура, °F ( °C)	Скорость коррозии, mpy (мм/год)
Уксусная	5	212 (100)	~0
Уксусная	25	212 (100)	~0
Уксусная	50	212 (100)	~0
Уксусная	75	212 (100)	~0
Уксусная	99.5	212 (100)	~0
Лимонная	50	212 (100)	<.01 (<0.0003)
Лимонная (аэрированная)	50	212 (100)	<5 ( <0.127)
Лимонная (без аэрации)	50	Кипение	14 (0.356)
Муравьиная (аэрированная)	10	212 (100)	<5 (<0.127)
Муравьиная (аэрированная)	25	212 (100)	<5 (<0.127)

Таблица 4 - Стойкость титана к органическим кислотам [45]

Кислоты Муравьиная (аэрированная)	Концентрация, % 50	Температура, °F ( °C) 212 (100)	Скорость коррозии, mpy (мм/год) <5 (<0.127)
Муравьиная (аэрированная)	90	212 (100)	<5 (<0.127)
Муравьиная (без аэрации)	10	Кипение	>50 (>0.127)
Муравьиная (без аэрации)	25	Кипение	>50 (>0.127)
Муравьиная (без аэрации)	50	Кипение	>50 (>0.127)
Муравьиная (без аэрации)	90	Кипение	>50 (>0.127)
Молочная	10	140 (60)	0.12 (0.003)
Молочная	10	212 (100)	0.88 (0.048)
Молочная	85	212 (100)	0.33 (0.008)
Молочная (аэрированная)	10	Кипение	0.55 (0.014)
Молочная (аэрированная)	25	Кипение	1.09 (0.028)
Молочная (аэрированная)	85	Кипение	0.40 (0.010)
Щавелевая	1	95 (35)	5.96 (0.151)
Щавелевая	1	140 (60)	177 (4.50)
Щавелевая	25	212 (100)	1945 (49.4)

Продолжение таблицы 4 - Стойкость титана к органическим кислотам [45]

Стеариновая	100	360 (182)	<5 (<0.127)
Винная	50	212 (100)	0.2 (0.005)
Танновая	25	212 (100)	~0

## 1.1.5. Растворение оксидных пленок на титане

Условия травления титана подбираются в зависимости от легирующих компонентов в нем. Самым простым вариантом травления поверхности титана считается его обработка в растворе серной кислоты при повышенной температуре (до 50 °C). Основными продуктами реакции титана с серной кислотой являются сульфат титанила и дисульфат титана, последний малоустойчив и склонен к гидролизу. На поверхности протравленного титана, в свою очередь, формируется гидрид титана за счет поглощения водорода поверхностью, образующегося в результате реакции металла с кислотой.

Титан имеет высокое сродство к водороду, и высокие концентрации растворенного водорода в нем могут вызывать образование различных гидридов, таких как TiH<sub>2</sub>, TiH, TiH<sub>0,71</sub> и других [49-60]. Процесс гидрирования начинается с образования твердого раствора водорода в титане с последующим образованием гидрида титана TiH<sub>2</sub>, ссылки на который чаще всего можно найти в научной литературе [55-64].

Для вытравливания с поверхности титана оксидов легирующих компонентов, способных затруднять или даже препятствовать растворению титана в серной кислоте, вводят вспомогательные кислоты – плавиковую, соляную, азотную и т.д. [65-73].

В работах [63,73-80] была изучена зависимость стабильности пассивной пленки от типа кислоты, её концентрации и температуры. Установлено, что скорость травления титана сильно зависит от типа кислоты и ее концентрации.

25

Шероховатость поверхности титана после травления в 48% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> была больше, чем в 4,8% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 18% HCl, 42% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 24% HF и 30% HNO<sub>3</sub>.

Согласно [51], при травлении титана в концентрированной серной кислоте протекают следующие реакции:

$$TiO_{2} + 2H_{2}SO_{4} \rightarrow Ti (SO_{4})_{2} + 2H_{2}O$$
(2)  
$$Ti + 2H_{2}SO_{4} \rightarrow Ti (SO_{4})_{2} + 2H_{2}$$
(3)  
$$Ti + H_{2} \rightarrow TiH_{2}$$
(4)

В соответствии с реакцией (2) для растворения оксидной пенки требуется некоторое время, после которого начинается травление металлического титана (3) и его поверхность приобретает шероховатость. Параллельно с этим протекает процесс образования гидрида титана (4). Слой гидрида титана блокирует доступ кислорода и воды к поверхности титана, что снижает скорость его окисления и сохраняет достаточно высокой активность титановой основы.

В растворе HCl гидрид титана растворяется с образованием ионов Ti<sup>3+</sup> и газообразного водорода [48].

Оксидная пленка на поверхности титана в растворе плавиковой кислоты разрушается за счет протекания следующих реакций:

$$Ti_2O_3 + 6HF = 2TiF_3 + 3H_2O$$
 (5)

$$TiO_2 + 4HF = TiF_4 + 2H_2O$$
(6)

$$TiO_2 + 2HF = TiOF_2 + H_2O$$
<sup>(7)</sup>

Наиболее растворимым соединением является фторид титана (IV) (TiF<sub>4</sub>), который в присутствии избытка фторид-ионов образует комплексный анион  $[TiF_6]^{2^-}$ . В плавиковой кислоте травление титана осуществлять нельзя, так как при контакте с кислотой происходит питтинговая коррозия. Разница заключается в том, что гидрид титана в этих условиях практически не формируется на

поверхности титана, при этом образование растворимого фторида титана не способствует снижению скорости коррозии титановой основы [81-95].

В качестве альтернативного варианта подготовки поверхности титана используют смеси серной (до 1500 г/л) и плавиковой кислот (до 100 г/л) [94]. Это позволяет, с одной стороны, сформировать на поверхности гидрид титана за счет взаимодействия титана с серной кислотой, а с другой избежать возникновения шлама в растворе вследствие образования комплексных соединений титана (3+, 4+) с ионами фтора. Однако у данного способа есть существенные недостатки – увеличивается скорость растворения титана с поверхности и формирующаяся гидридная пленка становится более тонкой и склонной к быстрой пассивации, а также возрастает коррозионная активность раствора к конструкционным элементам, подвескам, деталям ванн травления.

На производствах, в редких случаях, используются контактные способы осаждения металлов на поверхность титана, к ним относятся никель и цинк. Однако любое контактное осаждение металла осложняется либо пассивацией поверхности основы, либо образованием порошка металла в силу изменения во времени оптимального соотношения концентраций металла и лиганда в растворе.

Несмотря на высокую скорость растворения оксидов титана в кислых растворах, как указывалось выше, кроме основного процесса образования гидрида идет постоянное насыщение титановой основы водородом называемое наводороживанием. Наводороживание влияет на механическую прочность титана и адгезию функциональных покрытий на нем [96]. Результаты механических испытаний [97] на растяжение при комнатной температуре образцов ВТ1-0 показали, что в исходном состоянии и после электролитического насыщения водородом после 8 часовой выдержки в растворе серной кислоты наблюдается самая высокая пластичность и прочность титана, а с увеличением длительности наводороживания до 24 часов происходит ухудшение этих характеристик.

Негативное действие водорода проявляется в виде водородной хрупкости, характеризующейся резким снижением механических свойств титановых сплавов при содержании водорода больше критического. Уменьшение способности титана к деформации обусловлено образованием достаточно хрупких гидридов на основных плоскостях скольжения и вследствие малой растворимости водорода в α-фазе при комнатной температуре [98-105]. В наибольшей степени подвержены охрупчиванию псевдо-α-сплавы.

## 1.2. Химическое осаждение никель-фосфорных покрытий

Химически осажденный никель обладает более высокими защитными свойствами, чем гальванически осажденный никель, за счет меньшей пористости и содержания фосфора.

Химическое никелирование (осаждение сплава никель-фосфор) находит применение во многих отраслях машиностроения и приборостроения:

- для покрытия металлических изделий сложного профиля,
- для увеличения износоустойчивости трущихся поверхностей деталей машин,
- для повышения коррозионной стойкости в среде кипящей щелочи и перегретого пара,
- для никелирования крупногабаритной аппаратуры,
- для покрытия непроводящих материалов, пластмасс, стекла, керамики и т.п.

Равномерность покрытия является значительным преимуществом химически осажденного никеля. Покрытие имеет одинаковую толщину на деталях со сложной формой [106,107] в отличии от гальванического нанесения, где вследствие неравномерного распределения тока по поверхности детали острые края, глубокие углубления и глухие отверстия не покрываются равномерно. Согласно современным представлениям суммарный окислительновосстановительный механизм реакции никеля с гипофосфитом может быть представлен следующими уравнениями [108]:

$$Ni^{2+} + 2NaH_2PO_2 + 2H_2O \rightarrow Ni + 2NaH_2PO_3 + H_2\uparrow + 2H^+$$
(8)

$$2NaH_2PO_2 \rightarrow NaH_2PO_3 + P + NaOH + \frac{1}{2}H_2\uparrow$$
(9)

$$NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow NaH_2PO_3 + H_2\uparrow$$
(10)

Как следует из уравнений (8 – 10), фосфор совместно с никелем осаждается в виде никель-фосфорного сплава.

Содержание фосфора в покрытии колеблется от 6 до 12 массовых процентов. Высокое содержание фосфора в сплаве (порядка 10%) приводит к образованию равномерного покрытия повышенной коррозионной стойкости [109].

Покрытия с высоким массовым содержанием фосфора имеют нейтральное или сжимающее внутреннее напряжение, которое является предпочтительным по сравнению с растягивающим внутренним напряжением покрытий из гальванического никеля.

Основные руководящие документы для процесса химического осаждения сплава никеля с фосфором:

- ГОСТ 9.305-84 Единая система защиты от коррозии и старения, ПОКРЫТИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ. Операции технологических процессов получения покрытий;
- AMS 2404С Химическое никелирование (Общество инженеровавтомобилестроителей, 1984);
- ASTM B656 Автокаталитическое осаждение никеля на металлах для инженерного использования (ASTM, 1984);
- MIL-C-26074C Требования к военным спецификациям для химически осажденных никелевых покрытий (1985).

В данных нормативных документах представлены составы растворов для химического осаждения никель-фосфорных сплавов, руководящие инструкции для испытаний и контроля качества, испытаний на толщину и адгезию.

В настоящее время гипофосфит натрия (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) является наиболее изученным и распространенным восстановителем для химического осаждения никелевых покрытий. Преимущества гипофосфита натрия перед другими восстановителями заключаются в:

- низкой стоимости,
- простоте контроля его содержания в растворе,
- высокой коррозионной стойкости покрытия.

Было предложено несколько механизмов электрохимических реакций, происходящих в ванне химического никелирования.

Согласно [109] процесс осаждения сплава никель-фосфор является автокаталитическим и протекает в несколько стадий:

$$H_2PO_2^{-}(ads) + H_2O_{(ads)} \rightarrow H_2PO_3^{-} + H^+ + H_{ads} + e^{-}(11)$$

Гипофосфит-ион ( $H_2PO_2^{-}$ ) окисляется в воде в присутствии катализатора с образованием водорода ( $H_2$ ), фосфит-ионов ( $H_2PO_3^{-}$ ), адсорбированного водорода ( $H_{ads}$ ) и электронов, которые в дальнейшем участвуют в реакции восстановления ионов никеля на поверхности катализатора:

$$Ni^{2+} + 2 H_{ads} + 2e^{-} \rightarrow Ni + H_2 \uparrow (12)$$

Одновременно водород, адсорбированный на поверхности, взаимодействует с гипофосфит-ионом на каталитической поверхности никеля, образуя в результате реакции гидроксильные ионы и фосфор (13):

$$H_2PO_2^- + H_{ads} \rightarrow H_2O + OH^- + P$$
 (13)

Большая часть гипофосфита окисляется на поверхности катализатора до фосфит-аниона и газообразного водорода (14):

$$H_2PO_2^- + H_2O \rightarrow H_2PO_3^- + H_2$$
 (14)

Это приводит к низкой эффективности использования гипофосфита натрия (около 37 %) [109,110]. Так, для восстановления 1 кг никеля требуется около 4 кг гипофосфита натрия.

Указанные выше уравнения реакций (11-14) авторы [111-113] объясняют с позиции теории компромиссного потенциала, интерпретируя механизм химического осаждения никеля в терминах протекания анодной и катодной электрохимических реакций.

Химическое осаждение покрытия может происходить в широком интервале концентраций никеля, однако для достижения оптимальных условий осаждения требуется ограниченный диапазон концентраций. Установлено, что молярное отношение концентрации ионов никеля к ионам гипофосфита должно быть в диапазоне от 0,3 до 0,45, а повышение концентрации гипофосфит-ионов приводит к увеличению содержания фосфора в покрытии [109,110].

Как уже было сказано ранее, процесс химического осаждения никелевого покрытия является автокаталитическим, так как исходная поверхность детали и никель, который осаждается на ее поверхности, являются катализаторами процесса.

Активность каталитических материалов значительно различается. Наиболее хорошими катализаторами процесса окисления гипофосфита и осаждения никеля в процессе химического никелирования считаются металлы группы железа и палладий.

В идеальном случае, восстановление катионов никеля до металлического никеля будет происходить до тех пор, пока все катионы никеля не восстановятся в присутствии избытка гипофосфит-анионов или пока весь гипофосфит не будут окислен. Скорость реакции химического осаждения никеля падает довольно быстро, так как анионы солей, в отличие от катионов никеля, которые остаются в растворе, в сочетании с катионами водорода дают кислоту, которая в свою очередь понижает pH в растворе, и восстановительная способность гипофосфитанионов падает с уменьшением pH.

Химическое осаждение никелевых покрытий в растворе, содержащем гипофосфит-ион, имеет преимущество перед растворами, в составе которых в качестве восстановителя применяются борогидриды и производные гидразина гипофосфитные растворы стоят дешевле и позволяют получать покрытия сплавом никель-фосфор, имеющие лучшую химическую стойкость.

В таблице 5 представлены основные компоненты и условия эксплуатации различных растворов химического никелирования:

Таблица 5 - Компоненты и условия эксплуатации различных растворов химического никелирования

Параметр	Слабокислые растворы	Щелочные растворы
рН	4.5 – 5.5 (7 – 10% фосфора в сплаве) 6 – 6.5 (5 – 7% фосфора в сплаве)	8.5 – 14 (уровень фосфора в сплаве не превышает 3%)
Температура, °С	90 – 95	25 – 55
Скорость осаждения покрытия, мкм/ч	10 – 40	3 – 7

Продолжение таблицы 5 - Компоненты и условия эксплуатации различных растворов химического никелирования

Параметр	Слабокислые растворы	Щелочные растворы
Соли никаля	Сульфат никеля,	Сульфат никеля,
Соль никсля	хлорид никеля	хлорид никеля
Восстанови-	Гипофосфит натрия	Гипофосфит натрия
тель	Τιποφοσφητί πατρικί	
	Лимонная, гликолевая, про-	Лимонная, гликолевая, про-
Лиганд	пионовая, янтарная	пионовая кислота, пирофос-
	кислоты	фат натрия
Стабилизато-	Соли тяжелых металлов, се-	Соли тяжелых металлов, се-
ры	рорганические соединения	роорганические соединения
Буферные до-	Соли органических кислот	Соли органических кислот,
бавки		гидроксид аммония

Лиганды, представляющие собой органические кислоты или их соли, добавляются для предотвращения разложения растворов и для того, чтобы реакция происходила только на каталитической поверхности. Они могут влиять на качество осадков, особенно на содержание фосфора, внутренние напряжения и пористость, буферировать раствор и предотвращать высаливание малорастворимого фосфита никеля [114].

Аммиак, гидроксиды или карбонаты щелочных металлов также могут периодически добавляться для защелачивания электролита с целью поддержания кислотности раствора.

Ускорители в растворах химического осаждения никеля служат для нанесения тонких покрытий за сравнительно небольшое время. В этом случае процесс нанесения никелевого покрытия становится экономически выгодным. Основная функция ускорителя заключается в ослаблении связи между атомами водорода и фосфора в молекуле гипофосфита, что позволяет легче восстанавливать и поглощать фосфор на каталитической поверхности. В растворах с пониженным содержанием гипофосфита в качестве ускорителя часто используется янтарная кислота [115].

Добавление стабилизаторов (таблица 5) может оказывать как вредное, так и полезное воздействие на процесс химического осаждения и получаемые осадки. В небольших количествах стабилизаторы (например медь) увеличивают скорость осаждения и блеск покрытий [116-118].

Следует отметить, что вне зависимости от состава раствора химического осаждения сплавов никель-фосфор в отсутствии стабилизаторов, существует проблема образования в объеме раствора «черного осадка» мелкодисперсного никеля, который является продуктом самопроизвольного химического восстановления катионов никеля. Образование «черного осадка» приводит к разложению раствора, а также вызывает осаждение никелевого покрытия шероховатой и пористой структуры. Для предотвращения этого явления и повышения скорости осаждения покрытия на детали в раствор вводят стабилизаторы.

Во время химического осаждения никеля фосфит-ионы, ионы водорода, а также растворенный металл подложки накапливаются в растворе [119]. Побочные продукты (чаще всего водорастворимые фосфиты) влияют на скорость осаждения покрытия и немного увеличивают содержание фосфора в осадках.

Увеличение концентрации фосфит-ионов в ванне химического осаждения никеля (в зависимости от дополнительных компонентов и кислотности) приводит к образованию шероховатых покрытий и самопроизвольному разложению раствора.

При осаждении химического никель-фосфорного покрытия в непрерывном цикле было обнаружено, что первоначально стабильное осаждение становится неустойчивым через небольшой промежуток времени, и, несмотря на содержание буферирующих или стабилизирующих добавок, или того и другого,

34

раствор разлагается с образованием «черного осадка» (первое видимое проявление в растворе образования зародышей никеля).

Было установлено, что процесс начинается на поверхностях коллоидных частиц (твердых частиц пыли, микрокристаллических осадков трехвалентного железа, фосфита никеля и т.д.), присутствующих в ванне [109].

На рисунке 7 [115] показано влияние pH раствора (а) и температуры раствора (b) на скорость химического осаждения никель-фосфорного покрытия:



Рисунок 7 - Влияние pH и температуры раствора на скорость осаждения никель-фосфорного покрытия

Выделяющийся в процессе химического осаждения никель-фосфорных покрытий водород может поглощаться каталитической поверхностью, вследствие чего требуется последующий отжиг для его удаления.

Таким образом, факторами, влияющими на скорость осаждения покрытия, являются температура, pH, концентрация ионов металлов и концентрация восстановителя [120].

# 1.2.1. Влияние фосфора на структуру никелевого покрытия

Покрытие сплавом никель-фосфор представляет собой смесь аморфного и микрокристаллического никеля с низким и средним содержанием фосфора, при

этом оно является полностью аморфным при высоком содержании фосфора (< 10%) [121].

Никель-фосфорное покрытие начинает изменять свою структуру при температуре от 220 до 260 °C, при этом осадок начинает кристаллизоваться и теряет свою аморфную структуру. При температуре выше 320 °C начинает образовываться фосфид никеля (Ni<sub>3</sub>P), который достигает максимальной кристаллизованной структуры после нагревания до 400 °C в течение 1 ч.

Покрытие после нагрева до 800 °С представляет собой смеси Ni<sub>3</sub>P и стабильной никелевой фазы. Промежуточные метастабильные фазы, такие как NiP<sub>2</sub> и Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub>, могут образовываться со средним и высоким содержанием фосфора до образования стабильной фазы Ni<sub>3</sub>P [122,123].

В покрытии, содержащем более 9% фосфора, образуется матрица из никелевого фосфида (Ni<sub>3</sub>P), тогда как почти чистый никель является доминирующей фазой в покрытиях с низким содержанием фосфора.

Термообработанный образец с никель-фосфорным покрытием имеет более высокую твердость и износостойкость, но меньшую коррозионную стойкость.

# 1.2.2. Влияние содержания фосфора на плотность покрытия

Представленные в таблице 6 данные показывают, что по мере увеличения концентрации фосфора в покрытии химически осажденного никеля заметно снижается как плотность покрытия, так и его проводимость [106, 124].

Содержание	Плотность,	Удельное сопротивление,
фосфора, %	г/см <sup>3</sup>	мкОм•см
1 – 3	8.6	30
5 - 7	8.3	50-70
8-9	8.1	70-100
>10%	8.0	>120

Таблица 6 - Некоторые свойства никель-фосфорных покрытий
#### 1.2.3. Механические свойства покрытия

Механические свойства в основном зависят от содержания фосфора в покрытии. Покрытие обычно имеет высокую прочность и высокий модуль упругости.

Внутренние напряжения химически осажденных никелевых покрытий зависят от их состава: так, при малой массовой концентрации фосфора (порядка 1 – 3 %) возникают растягивающие напряжения от 15 до 45 МПа из-за разницы в тепловом расширении между покрытием и подложкой.

Высокий уровень внутренних напряжений в этих покрытиях способствует их растрескиванию и пористости. Структурные изменения при термообработке выше 220 °C увеличивают растягивающее напряжение и уменьшают напряжение сжатия в покрытии.

Напряжение в осадках может увеличится при включении в осадок фосфитов или тяжелых металлов, а также при высоких концентрациях комплексообразователей в растворе в процессе нанесения покрытия.

Даже небольшое количество примесей некоторых металлов может привести к серьезному увеличению внутреннего напряжения. Высокие уровни внутренних напряжений также снижают пластичность покрытия [122,125].

# 1.2.4. Паяемость никелевого покрытия

Химически осажденные покрытия сплавом никель-фосфор легко паяются, что позволяет их применять в электронной промышленности для облегчения пайки таких легких металлов, как алюминий, титан и магний. Слегка активированное флюсом канифоли покрытие хорошо паяется обычным припоем Sn-Pb, таким как ПОС-60 или ПОС-90 [119].

# 1.2.5. Растворы химического никелирования, работающие при пониженных температурах

Любая деталь, опущенная в горячий раствор, неизбежно влечет за собой его охлаждение, тем самым увеличивая период времени до начала химической

реакции восстановления, что приводит к увеличению суммарного времени процесса осаждения. Также стоит отметить, что сама по себе высокая температура раствора может вызвать повреждение и деформацию деталей.

Поэтому одним из актуальных аспектов разработки процесса химического осаждения металлических, в том числе никелевых покрытий, является снижение рабочей температуры раствора.

В справочной литературе [126] можно ознакомиться с применяемыми на практике составами растворов низкотемпературного химического никелирования (таблица 7):

Таблица 7 - Составы растворов низкотемпературного химического никелирования

Компонент, г/л	Раствор						
	Nº1	№2	№3	Nº4	<b>№</b> 5	Nº6	<b>№</b> 7
Хлорид никеля	12	-	25	-	30	24	-
Сульфат никеля	17	-	-	25	-	-	32
Гипофосфит никеля	-	26,7	-	-	-	-	-
Гипофосфит натрия	-	-	15 - 25	25	30	32 - 42	-
Янтарная кислота	-	-	8 - 12	-	-	-	-
Янтарнокислый натрий	-	-	-	-	16 - 20	-	-
Борная кислота	15	1,2	-	-	-	-	-

Продолжение таблицы 7 - Составы растворов низкотемпературного химического никелирования

	Раствор						
	<b>№</b> 1	N <u>∘</u> 2	Nº3	Nº4	<b>№</b> 5	Nº6	Nº7
Пирофосфат натрия	_	-	-	50	-	-	-
Ацетат натрия	-	4,9	-	-	-	-	-
Едкий натрий	-	-	4	-	-	-	-
Сульфат аммония	-	2,6	-	-	-	-	-
Хлорид аммония	-	-	-	-	45 - 55	-	-
Фторид натрия	5	-	1 - 2	-	-	-	-
Метилат натрия	-	-	-	-	3 - 22	-	-
Нитрит натрия	-	-	-	-	-	0,1	-
ΗΤΦ*	-	-	-	-	-	-	36
Дигидрофосфат натрия	-	-	-	-	-	-	12
Дигидрофосфат калия	-	-	-	-	-	-	9
pН	6	5,5 - 6	4,8	9 - 10	7 - 9	9	5,5
T, °C	60	21	60	70	25	40	55
V, мкм/ч	9	1	3	15	25	3,6	3,5 мкм/3мин

\*НТФ – нитрилотриметиленфосфоновая кислота

Растворы №1, 3, 4, 6, 7 можно отнести к среднетемпературным, работающим в интервале температур 55 – 70 °С, при этом только раствор №, 5 позволяет осаждать покрытия сплавом никель-фосфор с высокой скоростью осаждения. Растворы №2 и 5 можно отнести к низкотемпературным, работающим при комнатной температуре.

Практически из всех этих растворов осаждаются никелевые покрытия с достаточно низким (до 3% по массе) содержанием фосфора, что существенно влияет на физико-химические свойства покрытия.

Также большинство этих растворов содержат в своем составе в качестве буферирующей добавки и лиганда аммиак, который по мере работы раствора за счет перемешивания выделяющимся водородом интенсивно возгоняется из раствора, в результате чего pH раствора постепенно уменьшается. Кроме того меняется состав комплексного иона никеля в растворе, что, во-первых, снижает скорость осаждения покрытия и, во вторых, может со временем вызвать образование нерастворимого в воде гидроксида никеля. Последнее неизбежно приведет к протеканию объемной реакции разложения раствора.

Раствор №4 в качестве лиганда содержит пирофосфат-ион, который вследствие склонности к гидролизу распадается, образуя малорастворимые фосфаты никеля, вызывая тем самым протекание объемной реакции разложения раствора.

Также этот раствор склонен к выпадению фосфит-ионов в объеме раствора по мере протекания процесса осаждения покрытия.

Низкотемпературные процессы химического никелирования применяют для обработки и композитных материалов. Необходимость такой обработки вызвана тем, что не все отдельные компоненты композитных материалов одинаково переносят термошок при химическом никелировании из высокотемпературных растворов. Примерами таких материалов могут быть стеклотекстолит, клееные материалы или сложные металломатричные композиты.

#### 1.2.6. Совершенствование процесса химического никелирования

Для улучшения качества покрытия авторы [127] в качестве источника ионов металла в электролите химического осаждения никель-фосфорных покрытий предлагают соединения никеля, имеющие летучие противоионы, такие как формиат, ацетат, пропионат и др.

Избыток анионов соли никеля, накапливающийся по мере работы раствора никелирования, будет удаляться в газообразной форме из объема раствора, что позволяет уменьшить количество анионов в электролите. По информации авторов [127,128], при использовании летучих анионов оборачиваемость металла может достигать 22-х раз.

Создание раствора химического никелирования на основе гипофосфита натрия, работающего при комнатной температуре с высокими характеристиками производительности, было бы очень востребовано. С другой стороны, растворы работающие при комнатной температуре широко не используются из-за низкой скорости осаждения, неравномерности роста осадка, неэффективного использования материалов по сравнению с высокотемпературными процессами.

## 1.3. Выводы по аналитическому обзору литературы

Учитывая изложенное в литературном обзоре, можно сделать вывод, что на настоящий момент актуальной научно-технической задачей является совершенствование растворов обработки поверхности титана и его сплавов и разработка низкотемпературных растворов химического нанесения никельфосфорных покрытий на поверхность титана, обеспечивающих высокую адгезию.

# ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

#### 2.1. Приготовление растворов

Растворы активации поверхности титана и химического никелирования, а также концентраты этих растворов, готовили из реактивов квалификации не ниже "ч" с применением дистиллированной воды по ГОСТ 6709-72.

Добавление к водным растворам молочной кислоты (80% масс.) сухих компонентов (гидрата окиси никеля, гидрофторида калия и т.д.) и веществ в виде растворов определенной концентрации (добавки органических веществ) проводилось при постоянном перемешивании.

Кислотность растворов корректировалась до необходимых значений добавлением сухого гидрокарбоната калия при перемешивании и контролировалась с помощью иономеров «Эконикс-Эксперт-001».

#### 2.2. Методика осаждения никель-фосфорных покрытий

# 2.2.1. Подготовка поверхности образцов

В качестве образцов для нанесения покрытий использовались пластины из титана ВТ1-0 и сплава титана ОТ4-1 размером 25х90 мм, полированные с одной стороны шлифовальной шкуркой с размером зерна от 20 до 1200 единиц на 1 мм<sup>2</sup>.

Образцы обезжиривались при температуре 70-80 °C в течение 10-15 минут в растворе следующего состава: Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>\*12H<sub>2</sub>O - 30 г/л, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - 30 г/л, NaOH – 30 г/л.

Качество подготовки поверхности проверялось по равномерному смачиванию всей поверхности водой.

Осаждение покрытий проводилось в ёмкостях из термостойкого стекла объемом 0,25 л и 1 л в термостате LT – 2 с погрешностью ±2 °C.

# 2.2.2. Определение скорости осаждения никель-фосфорных покрытий

Скорость осаждения никель-фосфорного покрытия оценивали по привесу образцов в процессе осаждения исходя из плотности покрытия по формуле:

$$\mathbf{V} = \frac{\Delta \mathbf{m} * \mathbf{10^4}}{S * \rho * t}$$

где:

v - скорость осаждения никель-фосфорного покрытия, мкм/ч;

∆т – суммарный привес образцов при осаждении покрытия, г;

S – суммарная площадь поверхности образцов, см<sup>2</sup>;

 $\rho$  – плотность покрытия, г/см<sup>3</sup>;

t – продолжительность осаждения, ч.

Плотность никель-фосфорных покрытий для среднего значения содержания фосфора 8 – 10% принимали равной 8 г/см<sup>3</sup>.

# 2.2.3. Аналитический контроль состава раствора никелирования

Содержание никеля в растворе определяли комплексонометрическим титрованием по стандартной методике [127]:

Используемые реактивы:

- ЭДТА, 0,02 H раствор;

- Аммиак NH<sub>3</sub>, 25%-ный раствор;

- Индикатор мурексид (смесь с хлоридом натрия в соотношении 1:100).

В коническую колбу для титрования вместимостью 250 мл переносят пипеткой 10 мл раствора никелирования, добавляют 5 мл 25%-ного раствора аммиака и немного индикатора мурексида, внося его на кончике шпателя в таком количестве, чтобы раствор окрасился в интенсивно желтый цвет.

Далее раствор разбавляют водой до 100 - 120 мл и медленно (реакция образования комплексоната протекает во времени, особенно к концу титрования) Расчет содержания никеля (г) проводят по формуле:

$$m(Ni) = 0,001 * V * N * 3,$$

где:

V — объем раствора ЭДТА, пошедший па титрование, мл;

N — нормальная концентрация раствора ЭДТА, моль\*экв/литр.

Э — молярная масса эквивалента никеля (равная с ЭДТА 58,69).

Содержание гипофосфита натрия в растворе определяли потенциометрическим титрованием по методике [128]. Для этого брали 2 мл раствора химического никелирования, разбавляли дистиллированной водой до объема 10 мл, прибавляли 5 мл концентрированной соляной кислоты и 0,5 г хлорида меди. Раствор перемешивали и вводили электродную пару Pt–C, подключенную к милливольтметру.

Спустя 3 минуты образовавшееся эквивалентное гипофосфиту количество меди (I) при непрерывном перемешивании магнитной мешалкой титровали 0,1 Н раствором дихромата калия. Конечную точку титрования устанавливали по максимальному скачку потенциала.

 $2CuCl_2 + NaH_2PO_2 + H_2O \rightarrow 2CuCl + NaH_2PO_3 + 2HCl (15);$ 

 $6CuCl + K_2Cr_2O_7 + 14HCl \rightarrow 6CuCl_2 + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O (16).$ 

Содержание гипофосфита NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O в анализируемой пробе раствора химического никелирования вычисляли по формуле:

$$A = \frac{V_1 * H}{V_2},$$

где:

А – содержание гипофосфита, г/л;

V<sub>1</sub> – объем 0,1 Н раствора дихромата калия, израсходованный на титрование, мл;

Н – титр 0,1 Н раствора дихромата калия по гипофосфиту (теоретический титр по гипофосфиту натрия равен 5,3), г/л;

V<sub>2</sub> – количество раствора химического никелирования, взятого для титрования, мл.

Расход гипофосфита определяли по разности между содержанием гипофосфита в растворе до и после осаждения сплава:

$$\Delta \mathbf{V} = \frac{\Delta m}{S \star t},$$

где:

 $\Delta V$  – скорость расходования гипофосфита в процессе осаждения сплава, г/(дм<sup>2</sup>\*ч);

Δm – изменение содержания гипофосфита в растворе до и после осаждения покрытия, г;

S – суммарная площадь поверхности покрываемых образцов, дм<sup>2</sup>;

t – продолжительность осаждения, ч.

# 2.3. Определение скорости растворения титана

Скорость травления титановых образцов определяли гравиметрическим методом и рассчитывали по формуле:

$$Km = \frac{\Delta m}{S * t},$$

где:

Δm – разница массы титановых образцов до и после обработки, г;

S – площадь образца, м<sup>2</sup>;

t – время обработки, ч.

# 2.4. Морфология покрытия

Морфология поверхности образцов исследовалась на конфокальном лазерном микроскопе Olympus LEXT 4100 (Германия), марки окуляров 200 и 1000, и на сканирующем электронном микроскопе LEO SUPRA 50VP (Carl Zeiss, Германия) с автоэмиссионым источником. Исследования проводились в режиме низкого вакуума (40 Па азота). Ускоряющее напряжение электронной пушки составляло 20 кВ. Изображения получали во вторичных электронах при различных увеличениях и регистрировали в оцифрованном виде. Анализ образцов так же проводился методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС, Energy-dispersive X-rayspectroscopy (EDX)). Точность определения элементного состава  $\pm 1\%$ .

# 2.5. Исследование адгезионных свойств покрытий на титане ВТ1-0 и сплаве ОТ4-1

#### Адгезия методом термошока

Механическая прочность сцепления покрытия с подложкой оценивалась с помощью качественных методов в соответствии с ГОСТ 29150-91, методом термошока, при этом прочность считалась удовлетворительной, если при испытаниях не наблюдалось отслаивания покрытий от основы.

#### Адгезия грибковым методом

Испытания по определению адгезии покрытия методом нормального отрыва проводили в соответствии с ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624: 2002) при температуре  $20\pm5$  °C не ранее, чем через трое суток после нанесения покрытия.

На поверхности изделия выбирали три участка, отстоящих друг от друга на расстоянии не менее 100 мм и не менее 20 мм от края образца; на образцах – свидетелях – на расстоянии не менее 20 мм от краев образца и 40 мм от центров других участков.

Для улучшения клеевого соединения поверхность покрытия в месте приклеивания «грибка» обрабатывали наждачной бумагой, обеспечивали и обезжиривали этиловым спиртом.

Нанесение клея производили согласно инструкции изготовителя. Клей POXYPOL 1971 наносили ровным слоем на свежеочищенную и обезжиренную поверхность «грибка», затем прижимали «грибок» к покрытию и выдерживали до отверждения клея, обеспечивая центровку склеиваемых поверхностей. При необходимости удаляли избыток клея.

С помощью режущего инструмента (кольцевой фрезы) прорезали покрытие до металла вокруг «грибка». Пропилы осуществляли на всю толщину покрытия до появления металла, при этом ширина пропила составляла не менее 1 мм.

Испытания проводили не ранее чем через 24 ч после приклеивания «грибков». Для проведения измерения адгезии «грибок» помещали в специальное устройство адгезиметра. Упорный механизм адгезиметра зацепляли за «грибок» и нажатием на рукоятку прикладывали усилие нормального отрыва, величину которого фиксировали по шкале прибора.

#### 2.6. Электрохимические измерения

#### 2.6.1. Измерение потенциала разомкнутой цепи

Измерения потенциалов разомкнутой цепи образцов проводились при помощи потенциометра IPC-Rec, при этом в качестве рабочего электрода использовали исследуемый образец, а в качестве вспомогательного – насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения.

#### 2.6.2. Измерение электрохимического импеданса

Для получения спектров электрохимического импеданса использовали потенциостат IPC-рго и анализатор частотного отклика FRA. Эксперименты проводили в термостатируемой трехэлектродной ячейке: в качестве рабочего электрода использовался титановый образец, электродом сравнения выступал насыщенный хлорсеребряный электрод, вспомогательным служил окиснорутениевый титановый электрод.

Диапазон изменения частот составлял 0.1 ÷ 100000 Гц. При расчёте параметров электрохимического импеданса использовали эквивалентную схему:



где:

R<sub>s</sub> – сопротивление электролита в объеме между вспомогательным и рабочим электродами, которое не влияет на электродные процессы и зависит от проводимости среды и геометрии ячейки;

 R<sub>p</sub> – поляризационное сопротивление, характеризующее электрохимическую кинетику коррозионного процесса;

СРЕ – элемент постоянной фазы, отражающий ёмкость двойного электрического слоя.

Импеданс элемента постоянной фазы описывали уравнением:

$$Z_{CPE} = T(j\omega)^{-n},$$

где:

 Т – фактор пропорциональности, подбираемый программой для пересчета;

j – мнимая единица;

ω – частота, Гц;

n - экспоненциальный показатель, подбираемый программой для пересчета, обозначающий фазовое отклонение,  $0 \le |n| \le 1$ .

Емкость двойного электрического слоя рассчитывали по формуле:

$$C = (TR^{(1-\phi)})^{1/\phi},$$

где:

Т – фактор, подбираемый программой для пересчета;

R – поляризационное сопротивление  $Om^*cm^2$ ;

φ - экспоненциальный показатель, подбираемый программой для пересчета.

В качестве фонового раствора для измерения импеданса применялся 0,1 М раствор Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Обработку результатов и расчёт параметров эквивалентной схемы проводили при помощи программы Dummy Circuits Solver version 2.1. Соответствие экспериментальных данных расчётным составляло не менее 98%.

# 2.7. Измерение блеска покрытий

Для оценки качества осаждаемого никелевого покрытия и его блеска применяли блескомер Elcometer 480, при этом был выбран угол отражения света равный 60°. Данный прибор выдает результаты измерения в единицах GU (Gloss Unit): так, 0 – это абсолютно матовая поверхность, 100 – глянцевая (блестящая).

# 2.8. Испытание на разрывной машине

Наличие наводороживания определялось путем оценки изменения усилия на разрыв (F, кH) непокрытого и покрытого образцов на разрывной машине Shimadzu AGS-X (Япония).

# 2.9. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры поверхностных слоев титановых образцов регистрировались на спектрометре «OMICRONESCA+». Давление в камере анализатора поддерживалось не выше 8·10<sup>-10</sup> бар, источником излучения служил Al-анод (энергия излучения 1486.6 эВ, мощность 252 Вт). Энергия пропускания анализатора составляла 20 эВ (в некоторых случаях для увеличения разрешения – 10 эВ). В случае необходимости разложения РФЭ - спектров на компоненты использовали подгонку с помощью Гауссовых кривых.

Для исследования количественного и качественного состава титановых образцов были проанализированы спектры Tils, Ols, Fls электронов. Толщины слоев, формируемых на поверхности, были рассчитаны с помощью программного комплекса MultiQuant.

## 2.10. Рентгенофлуоресцентный анализ

Изучение химического элементного состава образцов осуществлялось методом рентгенофлуоресцентной спектрометрии на спектрометре EDX-7000 («Shimadzu», Япония).

Метод РФА основан на зависимости интенсивности характеристического флуоресцентного рентгеновского излучения химического элемента от его концентрации в покрытии. При облучении пробы потоком рентгеновского излучения возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, интенсивность которого пропорциональна их концентрации в образце. В работе измерялись значения интенсивности характеристического излучения элементов (Ni, P) и значение интенсивности фонового излучения стальной и титановой подложки. Область получения аналитического сигнала в соответствии с используемым для проведения исследований коллиматором представляла окружность диаметром 10 мм.

# 2.11. Эллипсометрическое измерение толщины поверхностных пленок на титане

Для определения толщины поверхностных пленок использовали эллипсометр Sentech SEN reseach 4.0 SER 800 (Германия) с быстродействующим монохроматором. Измеряли значения эллипсометрических параметров  $\Psi$  и  $\Delta$  от длины волны в спектральном диапазоне от 240 до 1000 нм при угле гониометра 70°. Для расчетов использовали трехслойную модель, включающую 2 слоя Друде-Лоренца и 1 слой Коши. Параметры модели (толщина d, показатель преломления n2) по измеренным значениям  $\Psi$  и  $\Delta$  (т.н. называемая обратная задача эллипсометрии) рассчитывала компьютерная программа прибора в соответствии с подобранной математической моделью. Вычисленный результат считался действительным, если результат параметров физической модели соответствовал математической модели и не выходил за границы установленных погрешностей [45]. Погрешность измерений толщины составляла ±2 нм. Образцы подготавливались непосредственно в день измерения и обрабатывались в растворах активации in situ.

# ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

# 3.1. Зависимость скорости растворения титана от состава растворов активации его поверхности

Технологический процесс получения качественных покрытий химически осажденного сплава никель-фосфор на поверхности титана и его сплавов состоит из ряда технологических операций, первой из которых является подготовка его поверхности, заключающаяся в травлении, за счет чего происходит ее активация, после чего осуществляется осаждение сплава никель-фосфор из рекомендуемого ГОСТ 9.305-84 [129] глицинатного раствора.

Как отмечено в литературном обзоре, активация (травление) поверхности титана и его сплавов в кислотах приводит к модификации поверхностных оксидов титана, что способствует улучшению его адгезии с последующими нанесенными металлическими покрытиями [38].

Оценка качества активации (травления) поверхности титана производилась согласно ГОСТ 29150-91 [130] путем визуального наблюдения наличия/отсутствия вздутий покрытий никель-фосфорным сплавом после термошока и согласно ГОСТ 32299-2013 [131] методом нормального отрыва "грибка".

В данной работе использовали критерии адгезии химически осажденного никель-фосфорного покрытия из рекомендованного ГОСТ 9.305-84 глицинатного электролита толщиной 15 мкм на обработанный в различных растворах активации (травления) титан ВТ1-0 и его сплав ОТ4-1.

В технической и научной литературе [1-41] существуют лишь противоречящие друг другу результаты отдельных экспериментов о скорости растворения титана BT1-0 в различных растворах активации (травления) в потенциостатических и потенциодинамических режимах.

Было проведено исследование скорости растворения титана в рекомендуемых ГОСТ 9.305-84 растворах активации (травления) и установлено, что наилучшие результаты по адгезии осажденного никель-фосфорного покрытия получаются при использовании раствора серной кислоты с концентрацией 540 г/л.

Было изучено влияние температуры и времени выдержки в растворе серной кислоты (540 г/л) на скорость растворения титана ВТ1-0 с использованием гравиметрического метода (рисунок 8):



Рисунок 8 - Зависимость удельного количества растворенного титана ВТ1-0 от времени травления в растворе серной кислоты (540 г/л) при различных температурах: 1 = 60 °C, 2 = 70 °C

Проведенные испытания образцов показали, что скорость его растворения очень высока (60 – 80 г/м<sup>2</sup>\*ч при температуре 60 °C) и происходит образование шлама, вызванное накоплением труднорастворимых продуктов реакции, вероятно в виде гидратированной формы сульфата титана.

Было установлено, что при травлении титана ухудшаются его механические свойства (предел прочности на разрыв), вероятно вследствие накопления водорода в кристаллической структуре титана.

Увеличение температуры раствора серной кислоты, как и следовало ожидать, приводит к сильному увеличению скорости его растворения (до 140 г/м<sup>2</sup>\*ч при температуре 70 °C), что вызывает усиление шламообразования и наводороживания титана.

В таблице 8 приведены данные о внешнем виде и шероховатости образцов титана ВТ1-0 для оценки качества в дальнейшем осажденного сплава никель-фосфор из глицинатного раствора по ГОСТ [129].

Исходные образцы титана ВТ1-0 перед активированием были отполированы до зеркального блеска.

Таблица 8 - Влияние времени выдержки титановых образцов в растворе серной кислоты (540 г/л) при температуре 60 °С на внешний вид, шероховатость и блеск поверхности

Время, мин	0	3	90
Блеск, GU	123	57	40
Ra, мкм	0,5	4	20

Показано, что в процессе травления титана марки ВТ1-0 существенно увеличивается шероховатость его поверхности, при этом качество осаждаемого на него сплава никель-фосфор низкое, покрытия формируются матовыми, со степенью блеска близкой к значениям, полученным на поверхности активированного титана.

Адгезия никель-фосфорных покрытий, осажденных из рекомендуемого ГОСТ 9.305-84 глицинатного электролита на поверхность образцов из титана ВТ1-0 прошедших обработку в растворе  $H_2SO_4$  (540 г/л) при 60 °C составляет 1,2-2 МПа при испытании грибковым методом, а степень брака по отслоению (методом термошока) – 80 %.

Таким образом, для улучшения адгезии осаждаемого никель-фосфорного покрытия на титане после операции активации (травления), вероятно, необходимо снизить шламообразование на его поверхности, на что и было направлено дальнейшее исследование.

Для решения проблемы уменьшения шламообразования при травлении (активации) титана необходимо снизить скорость его растворения и обеспечить высокую растворимость продуктов реакции, что должно положительно повлиять на улучшение адгезии осаждаемого сплава никель-фосфор.

Изучение литературы [22-36] позволило выявить особенности влияния некоторых органических кислот на поверхностные слои оксидов на титане и, как следствие, их влияние на адгезию осаждаемых на титан химических и гальванических металлических покрытий.

Была изучена скорость растворения титана в широком спектре органических кислот с различными концентрациями и, в результате, был выбран ряд органических кислот обладающих малой летучестью и высокой химической стабильностью.

В таблице 9 приведены скорости растворения титана ВТ1-0 в растворах этих кислот при различных концентрациях:

Таблица 9 - Скорость растворения титана ВТ1-0 в растворах органических кислот после выдержки в течение 1 часа

Среда	Концентрация, г/л	Температура, °С	Скорость растворения Км, (г/м <sup>2</sup> *час)
Молочная кислота	150	100	0,97
initesite i u	850	100	0,16
Уксусная кислота	50	100	2,04
initesite i u	200	100	7,20
Лимонная кислота	500	100	1,00
Муравьиная кислота	500	100	5,00

Как видно из таблицы 9, применение этих кислот позволяет значительно снизить скорость растворения титана ВТ1-0, при этом минимальная скорость растворения наблюдается в растворах молочной кислоты и находится в интервале 0,16 – 0,97 г/м<sup>2</sup> ч даже при температуре 100 °C.

Было установлено, что скорость растворения титана в растворе молочной кислоты уменьшается при увеличении концентрации свыше 150 г/л. Известно, что при концентрации выше 300 г/л молочная кислота склонна к полимеризации, что может вызывать блокировку активной поверхности титана и уменьшать скорость его растворения [132].

Однако молочная кислота не способна растворить продукты коррозии титана BT1-0 с его поверхности – было установлено, что невозможно качественно, с хорошей адгезией химически осадить сплав никель-фосфор из глицинатного электролита по ГОСТ на титан, предварительно обработанный в растворе этой кислоты.

Величина адгезии никель-фосфорного покрытия на обработанном в молочной кислоте титане, полученная грибковым методом составляет 0,5 МПа, что существенно ниже величины адгезии на титане ВТ1-0 после травления в растворе серной кислоты.

Известно положительное воздействие фторид-ионов на растворение поверхностных слоев оксидов титана, а именно связывание фторидами малорастворимых соединений титана и перевод их в легко растворимые комплексные соединения.

В результате исследования процесса активации (травления) титана ВТ1-0 в растворах плавиковой кислоты различной концентрации (от 2 до 35 %) в интервале температур 20 – 25 °C было обнаружено (что подтверждается рядом работ и технической литературой [22-44]), что в присутствии HF, хотя и наблюдается отсутствие шламообразования, но возникает питтингообразование (неравномерное растворение), препятствующее хорошей адгезии с последующим химически осажденным никель-фосфорным покрытием.

56

Анализируя полученные результаты можно сделать вывод, что дальнейшую разработку раствора активации (травления) следует приводить во фторсодержащих растворах органических кислот.

Проведя многочисленные исследования растворов органических кислот (таблица 9) с различным содержанием фторидов, было установлено, что наилучшее влияние на подготовку поверхности перед химическим осаждением никель-фосфорных покрытии оказывают растворы активации (травления) на основе не HF, а менее агрессивных органических кислот, а именно смеси молочной кислоты с добавкой фторидов (рисунок 9):



Рисунок 9 - Зависимость скорости растворения титанового образца ВТ1-0 от концентрации гидрофторида калия в растворе молочной кислоты (150 г/л),

# $T = 25 \circ C$

Как видно из рисунка 9, на графике наблюдаются две области изменения скорости активации (травления): в интервале концентраций 25-150 г/л KHF<sub>2</sub> происходит незначительное увеличение скорости растворения титана (прямая с наклоном 0,1 г/м<sup>2</sup>\*ч\*г<sub>(гидрофторида)</sub>), а в интервале концентраций 175-300 г/л – скорость растворения резко возрастает (прямая с наклоном 0,8 г/м<sup>2</sup>\*ч\*г<sub>(гидрофторида)</sub>), значительно превышая скорость растворения титана в растворе серной кислоты.

Исходя из этих данных, в качестве более перспективного был выбран первый участок с меньшей зависимостью скорости растворения титана от концентрации гидрофторида калия.

Было изучено влияние времени выдержки образцов титана ВТ1-0 в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л) на удельное количество растворенного титана. На рисунке 10 для сравнения представлены зависимости удельного количества растворенного титана в растворе серной кислоты и разрабатываемом нами растворе активации (травления), которые показывают, что количество растворенного титана в разрабатываемом растворе за то же время обработки существенно ниже, чем в растворе серной кислоты.



Рисунок 10 - Зависимость удельного количества растворенного титана ВТ1-0 от времени обработки в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), T = 25 °C и в растворе серной кислоты (540 г/л), T = 60 °C

Таким образом, в предлагаемом нами растворе молочной кислоты (150 г/л) с добавкой гидрофторида калия (150 г/л) можно проводить обработку поверхности титана при температуре 25 °C, а не при 60 °C, как в случае с серной кислотой, при этом уменьшаются потери титана, в отличие от растворов серной кислоты.

Для определения необходимого времени активации (травления), было проанализировано влияние времени травления титановых образцов на шероховатость и блеск поверхности (таблица 10):

Таблица 10 - Влияние времени выдержки титановых образцов в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л) при температуре 25 °C на внешний вид, шероховатость и блеск поверхности



Как видно из таблицы 10, степень блеска поверхности в течении первых 5 минут изменилась незначительно (хотя и возросла ее шероховатость), спустя 90 минут травления степень блеска поверхности сильно уменьшилась, однако отмечено незначительное образование шлама.

Испытания по определению адгезии покрытия грибковым методом продемонстрировали следующие результаты: величина адгезии при нормальном отрыве никель-фосфорного покрытия, нанесенного из глицинатного раствора по ГОСТ 9.305-84 [129] на титановую основу, обработанную в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), составляет 5,2 МПа, по сравнению с 1,2 МПа для образцов, активированных в серной кислоте (540 г/л).

Такое существенное увеличение величины адгезии осажденных никельфосфорных покрытии, вероятно, связано с тем, что наличие в растворе фторидионов способствует растворению, связыванию и переносу продуктов травления титана в раствор, при этом скорость растворения титана в таком растворе существенно ниже, чем в растворе серной кислоты. Содержащаяся в растворе травления молочная кислота создает условия для поддержания его кислотности и стабилизирует процесс перевода в раствор фторидных соединении титана, исключая их гидролиз и образование шлама.

Окончательно, в качестве оптимальной, были выбраны концентрации равные 150 г/л каждого компонента. Такой раствор, с одной стороны, обеспечивает хорошую адгезию никелевого покрытия с титановой основой, а с другой стороны, как было установлено в дальнейшем, обеспечивает его длительную работоспособность.

Для объяснения полученных зависимостей были проведены дополнительные исследования следующими методами: РФЭС, СЭМ, эллипсометрии, импедансной спектроскопия и хронопотенциометрии.

#### 3.2. Сканирующая электронная микроскопия

Фотографии поверхности титана после обработки в растворах активации (травления) представлены на рисунке 11:



Рисунок 11 - Фотографии поверхности титана после активации в растворах: а - молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), T = 25 °C, t – 5 мин; б - серной кислоты (540 г/л), T = 60 °C, t – 60 мин.

Из представленных фотографий видно, что структура поверхности титана после активации (травления) в растворе (а) имеет выраженное мелкокристаллическое строение, в то время как структура поверхности титана после активации (травления) в растворе (б) содержит крупные, четко различимые отдельные фрагменты. После травления в растворе серной кислоты в течение 5 минут морфология поверхности титановых образцов идентична формирующейся после травления в растворе (а). Установлено, что обработка поверхности титана в исследуемых растворах активации (травления) оказывает значительное влияние на величину адгезии химически осаждаемого в дальнейшем никель-фосфорного покрытия..

# 3.3. Исследование толщины поверхностных пленок на титане BT1-0

Для выявления особенностей строения поверхностных пленок на титане BT1-0, обработанном в растворах активации (травления), и величиной адгезии осаждаемого в дальнейшем никель-фосфорного покрытия исследовали корреляцию между временем обработки в этих растворах и толщиной пленки (рисунок 12).

На образцах, которые в течение длительного времени находились на воздухе, толщина оксидных пленок составляла 70 нм. Титановые образцы после активации (травления) в исследуемом растворе через минуту переносились в эллипсометр для проведения измерений. Было установлено, что за 1 минуту пребывания титанового образца, прошедшего активацию (травление), вне зависимости от вида раствора травления, на воздухе существенного изменения толщины поверхностного слоя не происходит.



Рисунок 12 - Зависимость толщины пленки на поверхности титанового образца от времени обработки в различных растворах активации: 1 - раствор молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), T = 25 °C; 2 - серная кислота (540 г/л), T = 60 °C

Как видно из рисунка 12, в растворе серной кислоты (540 г/л) толщина оксидной пленки на титане быстро уменьшается во времени, что согласуется с данными о гравиметрическом изучении скорости растворения титана (рисунок 8,10).

В растворе молочной кислоты с добавкой гидрофторида калия толщина поверхностной пленки в зависимости от времени выдержки изменяется незначительно. Из представленных выше данных можно сделать предположение о том, что в отличие от раствора серной кислоты, где растворяется большая часть оксидной пленки с поверхности титана и подтравливается сам титан, о чем говорят данные об изменении шероховатости его поверхности (таблица 8) и фотографии его поверхности (рисунок 11 - б), в растворе на основе молочной кислоты (150 г/л) с добавкой гидрофторида калия (150 г/л) происходит селектив-

ное растворение отдельных участков оксидной пленки и практически не происходит растворение металлического титана, что подтверждается данными, приведенными в таблице 10 и на рисунке 11 - а.

Также, нами были проведены эллипсометрические исследования после обработки титана и при других соотношениях концентраций молочной кислоты и гидрофторида калия - для этих экспериментов наблюдается идентичный характер зависимости толщины поверхностных слоев от времени выдержки.

# 3.4. Результаты рентгено-фотоэлектронной спектроскопии

Таким образом, результаты сканирующей электронной микроскопии и эллипсометрического исследования пленок на поверхности титана ВТ1-0 показали, что в результате активации (травления) поверхности титана ВТ1-0 происходят изменения морфологии поверхности (рисунок 11) и толщины пассивной пленки (рисунок 12).

Методом рентгено-фотоэлектронной спектроскопии исследован состав поверхностных пленок на полученных нами образцах титана после обработки в растворах активации (травления).

Ниже представлены серии спектров, полученных на образцах титана ВТ1-0 после обработки в растворе серной кислоты (540 г/л) (рисунки 13-15):



Рисунок 13 - Общий спектр РФЭС образца титана ВТ1-0, обработанного в растворе серной кислоты (540 г/л), T = 60 °C



Рисунок 14 - Частный спектр РФЭС кислорода O1s образца титана BT1-0, обработанного в растворе серной кислоты (540 г/л), T = 60 °C



Рисунок 15 - Частный спектр РФЭС титана Ti2p образца титана BT1-0, обработанного в растворе серной кислоты (540 г/л), T = 60 °C

Отдельно показаны спектры РФЭС образцов титана ВТ1-0, обработанного в растворе молочной кислоты (150 г/л) с добавкой гидрофторида калия (150 г/л) (рисунки 16-18):



Рисунок 16 - Общий спектр РФЭС образца титана ВТ1-0, обработанного в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), T = 25 °C

65



Рисунок 17 - Частный спектр РФЭС кислорода O1s образца титана BT1-0, обработанного в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия

(150 г/л), Т = 25 °С



Рисунок 18 - Частный спектр РФЭС титана Ті2р образца титана ВТ1-0, обработанного в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), T = 25 °C

Согласно литературным данным, на полученных спектрах РФЭС (рисунки 13-18) кислород в поверхностной пленке на титане ВТ1-0 находится в трёх состояниях: пик кислорода с положением 530.1 эВ [133-137], соответствующий оксиду титана TiO<sub>2</sub>, пик с положением 531.6 эВ [137-139], энергия связи которого указывает на гидроксидные соединения на поверхности титана, а также пик с энергией 533.1 эВ, который соответствует адсорбированным парам H<sub>2</sub>O (рисунки 14,17) [140-143].

Пик Ti2p 458.8 эВ на спектре РФЭС отвечает титану в степени окисленности Ti<sup>4+</sup>[143-147] (рисунки 15,18).

После обработки в растворах активации (травления) на спектрах наблюдается изменение соотношения пиков кислорода к титану, свидетельствуя, повидимому, об изменении состава пленки.

Кроме того, после обработки в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л) обнаружено наличие небольшого пика фторида F1s (вероятно это связано с его низким содержанием - ~1% по массе) в области энергии 683 эВ (рис. 15), что подтверждает гипотезу о модификации поверхностных пленок.

Согласно литературным данным [27], растворение оксидной пленки в присутствии фторид-ионов может протекать либо с образованием растворимого гексофторотитанат-иона:

$$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 6\text{F} \rightarrow \text{TiF}_6^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} (15)$$

либо с включением его в твердую фазу согласно уравнению:

$$TiO_2 + 2H^+ + 2F \rightarrow TiOF_2 + H_2O$$
 (16)

Таким образом можно предположить, что в результате активации (травления) в предлагаемом растворе происходит изменение соотношения между титаном и кислородом в поверхностном слое, а также включение в него фторидионов, вызывая тем самым трансформацию поверхности титана.

# 3.5. Результаты импедансной спектроскопии

Результаты импедансной спектроскопии титановых образцов представлены в таблице 11:

Таблица 11 – Показатели поляризационного сопротивления и емкость поверхности титановых образцов (S = 1 cm<sup>2</sup>) после обработки в различных растворах активации

Образец	Поляризационное сопротивление, Ом	Емкость, мкФ
Титан без обработки	100000	25
Титан обработанный в серной кислоте (540 г/л), T = 60 °C	14000	121
Титан обработанный в растворе мо- лочной кислоты (150 г/л) и гидро- фторида калия (150 г/л), T = 25 °C	52000	29

Согласно используемой при расчете электрохимического импеданса эквивалентной схемы, были рассчитаны значения параметров удельной емкости и поляризационного сопротивления поверхности титана.

Как видно из таблицы 11, поляризационное сопротивление поверхностной пленки на титане ВТ1-0 после активации (травления) в растворе молочной кислоты (150 г/л) с добавкой гидрофторида калия (150 г/л) меньше, чем на необработанном образце (рисунок 19). Вероятно это связано с меньшей толщиной поверхностной пленки, что подтверждается эллипсометрическими исследованиями (рисунок 12).

Диаметр емкостной полуокружности на диаграммах Найквиста (рисунок 19) при высоких частотах для образцов титана ВТ1-0, прошедших обработку в растворе серной кислоты, уменьшается по сравнению с диаметром полуокружности для образцов, прошедших обработку в растворе, содержащем молочную кислоты и фторид-ионы, что свидетельствует о большей коррозионной стойкости титана в разработанном растворе:



Рисунок 19 - Диаграммы Найквиста полированных образцов титана: 1 - образец титана, обработанный в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), T = 25 °C; 2 – образец титана, обработанный в растворе серной кислоты (540 г/л), T = 60 °C, 3 – образец, не прошедший обработку поверхности

Кроме того, на основе анализа графиков Боде можно сделать предположение о формировании модифицированной пленки, состоящей из барьероподобного внутреннего слоя и пористого наружного слоя (максимальные значения фазовых углов приближаются примерно к 70°) после обработки титана ВТ1-0 в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л) [17]:



Рисунок 20 - Диаграммы Боде образцов титана: 1 - образец титана, обработанный в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), T = 25 °C; 2 - образец титана, обработанный в растворе серной кислоты (540 г/л), T = 60 °C; 3 – образец, не прошедший обработку поверхности

# 3.6. Исследование зависимости потенциала разомкнутой цепи от природы раствора

Измерение зависимости потенциала разомкнутой цепи поверхности титанового образца от времени обработки в различных растворах активации показали, что потенциалы титановых образцов после соприкосновения с раствором существенно различаются (рисунок 21):

70





# Рисунок 21 - Зависимость потенциала поверхности титанового электрода от времени обработки в различных растворах активации

Исследования показали, что при использовании раствора молочной кислоты (150 г/л) в присутствии гидрофторида калия (150 г/л) поверхность титана активируется в большей степени, потенциал становится на 800 мВ более отрицательным, чем в растворе серной кислоты.

При таком соотношении компонентов обеспечивается наилучшая адгезия с химически нанесенным никель-фосфорным покрытием.

Во времени потенциал разомкнутой цепи электрода устанавливается постепенно, достигая постоянного значения в растворе серной кислоты за 40 секунд, а в растворе молочной кислоты с добавкой гидрофторида калия за 2,5 минут, оставаясь на 600 мВ отрицательнее, чем в растворе серной кислоты.

Это указывает на возможную модификацию поверхностной пленки в результате активации в предлагаемом растворе (рисунок 21).

Была произведена попытка оценить степень активности поверхности титановых образцов после процесса активации (травления): для этого предварительно обработанные в растворе молочной кислоты и гидрофторида калия образцы опускались в раствор сульфата натрия, в котором измерялся потенциал разомкнутой цепи и после достижения указанных в таблице 12 потенциалов проводилось химическое осаждение никель-фосфорного покрытия на эти образцы (рисунок 22):



Рисунок 22 - Зависимость потенциала титанового электрода, предварительно обработанного в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л) от времени выдержки в растворе сульфата натрия (150 г/л) при температуре: 1 = 70 °C; 2 = 90 °C

Таким образом установлена корреляция между ПРЦ активированных титановых образцов в растворах сульфата натрия и адгезией осажденного никелевого покрытия, что показано в таблице 12:
Таблица 12 - Влияние длительности выдержки активированных образцов титана ВТ1-0 в растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (150 г/л) на величину адгезии никельфосфорного покрытия нанесенного из раствора по ГОСТ

Раствор активации: молочная кислота (150 г/л),					
	гидрофторид калия (150 г/л).				
	Температу	ра раствора	90 °C		
t, c	~0	100	200	400	
Е <sub>изм</sub> , мВ	-800	-600	-400	-200	
(с.в.э.)					
Адгезия,	8	32	15	0.9	
МПа	0	5,2	1,0	0,9	
	Температу	ра раствора	70 °C		
t, c	~0	100	200	400	
Е <sub>изм</sub> , мВ	-800	-750	-695	-690	
(с.в.э.)		,			
Адгезия,	8	72	7	7	
МПа	0	1,2	/	1	

Как видно из таблицы 12, по мере выдержки активированных титановых образцов в растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, их электродный потенциал смещается в положительную сторону, что, вероятно, является следствием медленно протекающего процесса пассивации поверхности. Это можно объяснить гидролизом фторсодержащих соединений на поверхности титана, при этом увеличение температуры способствует интенсификации этого процесса.

Стоит отметить, что при температуре раствора Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (150 г/л) 90 °С, (что соответствует рабочей температуре растворов химического осаждения сплавов никель-фосфор по ГОСТ) за первые 100 секунд выдержки активированных образцов величина адгезии уменьшается более чем в 2 раза, а при тем-

пературе 70 °С величина адгезии уменьшается незначительно даже при 10 минутной выдержке образцов.

Исследования показали, что в результате изменения состава раствора активации происходит изменение состава поверхностной пленки на титане BT1-0, в связи с чем возможно снижение длительности обработки и уменьшение температуры раствора последующего нанесения никель-фосфорных покрытий без ухудшения адгезии. Поэтому дальнейшие исследования были направлены на модификацию состава раствора химического никелирования для обеспечения требуемых характеристик никель-фосфорного покрытия при снижении температуры растворов химического никелирования.

### 3.7. Исследование процесса химического осаждения никелевого покрытия

Анализ литературных данных показал, что высокие скорости осаждения качественных никель-фосфорных покрытий в растворах по ГОСТ возможно получить при температуре около 90 °C (таблица 13):

Таблица 13 - Составы и технологические параметры растворов химического никелирования

Компоненты	Раствор		
	Nº1	Nº2	N <u>∘</u> 3
NiSO <sub>4</sub> x6H <sub>2</sub> O, г/л	20-25	-	-
NiCl <sub>2</sub> , г/л	-	20 - 50	24
Глицин, г/л	7 – 20	-	-
Ацетат натрия, г/л	10 - 15	-	-
Гипофосфит натрия, г/л	20 - 25	10 - 25	32 - 42
Хлорид аммония, г/л	-	35 - 55	27
Цитрат натрия, г/л	-	35 - 55	-
Тиокарбамид, г/л	0,001 – 0,005	-	0,1

Продолжение таблицы 13 - Составы и технологические параметры растворов химического никелирования

Компоненты	Раствор		
	<b>№</b> 1	<b>№</b> 2	N <u>∘</u> 3
Температура, °С	90 – 95	78 - 88	40
Скорость осаж- дения, мкм/ч	15 – 25	8 – 12	3 – 5
Объемная загруз- ка, дм <sup>2</sup> /л		1 – 2	
pН	4 – 6	9	9
Р, % масс в покрытии	4 – 8	3 – 5	<3

В ходе исследования были изучены зависимости скорости осаждения никель-фосфорного покрытия из различных растворов от температуры, в том числе рекомендуемых ГОСТ (таблица 13, рисунок 23) и раствора №1, в котором сульфат никеля был заменен на лактат никеля и в составе которого отсутствует глицин и тиокарбамид:



Рисунок 23 - Зависимость скорости химического осаждения никельфосфорного покрытия из растворов различного состава от температуры. Нумерация кривых (1 – 3) соответствует таблице №13. Кривая №4 –раствор химического никелирования, содержащий лактат никеля

В результате проведенных экспериментов подтвердились данные о том, что в растворах химического никелирования, в состав которых входят соли хлорида и сульфата никеля, скорость осаждения никелевого покрытия при температуре 60-70 °C низкая и составляет около 2 - 3 мкм/ч.

В аммиакатных растворах при температуре 40 °C скорость осаждения достигает 5 мкм/ч, однако при дальнейшем повышении температуры раствор выходит из строя в результате саморазложения.

Нами было показано, что замена сульфата никеля на органические соли никеля, в особенности на лактат, увеличивает скорость осаждения до 12-14 мкм/ч (кривая 4, рисунок 23), которая достаточна для формирования никелевого слоя толщиной, обеспечивающий последующее осаждение металла электролитическим способом.

Влияние концентрации лактата никеля (в пересчете на металл) в исследуемом растворе химического осаждения сплава никель-фосфор и величины объемной загрузки на скорость осаждения никелевого покрытия представлено на рисунке 24:



Рисунок 24 - Зависимость скорости осаждения никелевого покрытия от концентрации ионов  $Ni^{2+}$  при различной объемной загрузке, T = 70°C, pH = 6

Из рисунка 24 видно, что максимальная скорость осаждения (14 мкм/ч) была получена при концентрации ионов никеля 7 г/л (в пересчете на металл) для интервала объемной загрузки 0,2-0,5 дм<sup>2</sup>/л.

Исследование влияния скорости осаждения никелевого покрытия от pH раствора показало, что величина кислотности существенно влияет на скорость осаждения никель-фосфорного покрытия из лактат-содержащего раствора. Отмечено, что наибольшая скорость осаждения никеля наблюдается в интервале pH 6,5-7,0 (рисунок 25):



Рисунок 25 - Зависимость скорости осаждения никелевого покрытия от рН раствора химического никелирования, T = 70 °C

При дальнейшем увеличении кислотности, вследствие гидролиза солей никеля, раствор химического никелирования выходит из строя.

Для улучшения внешнего вида покрытия, увеличения буферной емкости и интенсификации процесса осаждения никель-фосфорных покрытий из растворов, содержащих лактат никеля, было исследовано введение в качестве добавок широкого спектра органических кислот, которые, по литературным данным, находят практическое применение в электрохимических процессах (таблица 14) [126]:

Класс соединений	Функциональные группы
Оксикарбоновые кислоты	-ОН; -СООН
Аминокарбоновые кислоты	NH <sub>2</sub> -; -СООН
Аминофосфоновые кислоты	NH <sub>2</sub> -; -PO(OH) <sub>2</sub>

Таблица 14 - Основные классы исследуемых соединений

Важным критерием качества здесь становится блеск покрытия, поскольку изученные нами органические вещества оказывают незначительное влияние на шероховатость никель-фосфорного покрытия, и в изученных нами концентрациях не ухудшают его адгезию с подготовленным титаном:

Таблица 15 - Зависимость скорости осаждения никель-фосфорного покрытия из раствора, содержащего лактат никеля, от концентрации оксикарбоновых кислот T = 70 °C, удельная загрузка 0,5 дм<sup>2</sup>/л, pH = 6,5

Побарио	Концентрация,	Скорость осаждения,	Блеск,
дооавка	г/л	мкм/ч	GU
Без добавки	0	10	75
Аскорбиновая	1	10,3	75
кислота	5	14,7	89
	10	14	100
Яблочная	1	10	90
кислота	5	7,3	93
	10	6,2	95

Из представленных в таблице 15 данных видно, что при введении в раствор химического никелирования оксикарбоновых кислот наблюдается увеличение скорости осаждения покрытия, по-видимому связанное с увеличением буферной емкости раствора. Кроме того, как известно, оксикарбоновые кислоты увеличивают растворимость побочных продуктов реакции (фосфитов) химического никелирования [119]. Блеск покрытия также незначительно увеличивается. Таблица 16 - Зависимость скорости осаждения никель-фосфорного покрытия из раствора, содержащего лактат никеля, от концентрации аминокарбоновых кислот. Т = 70 °C, удельная загрузка 0,5 дм<sup>2</sup>/л, pH = 6,5

Поберие	Концентрация,	Скорость осаждения,	Блеск,
дооавка	г/л	мкм/ч	GU
Без добавки	0	10	75
Аминоуксусная	1	4,4	83
кислота	5	7,2	85
	10	6	90
Этилендиамин-	1	8	78
тетрауксусная кислота	5	6	80
- <b>F</b> · <b>J</b> · <b>J</b> · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	10	4,2	82

Аминокарбоновые кислоты образуют прочные комплексы с никелем ( $\beta$  = 19,1 для аминоуксусной кислоты,  $\beta$ = 15,7 для этилендиаминтетрауксуной кислоты), поэтому активность ионов никеля в растворе падает, вызывая уменьшение скорости осаждения покрытия (таблица 16). Исходя из полученных нами данных, введение аминокарбоновых кислот в раствор химического осаждения никель-фосфорных покрытий нецелесообразно.

Таблица 17 - Зависимость скорости осаждения никель-фосфорного покрытия из раствора, содержащего лактат никеля, от концентрации фосфоновых кислот. T = 70 °C, удельная загрузка 0,5  $\text{дм}^2/\text{л}$ , pH = 6,5

Побарка	Концентрация,	Скорость осаждения,	Блеск,
добавка	г/л	МКМ/Ч	GU
Без добавки	0	10	75

Продолжение таблицы 17 - Зависимость скорости осаждения никельфосфорного покрытия из раствора, содержащего лактат никеля, от концентрации фосфоновых кислот. Т = 70 °C, удельная загрузка 0,5 дм<sup>2</sup>/л, pH = 6,5

Побариа	Концентрация,	Скорость осаждения,	Блеск,
добавка	г/л	мкм/ч	GU
Оксиотилен	5	8,0	70
Оксиэтилсн-	10	9,4	82
дифосфоновая кислота	20	11	79
	50	12	80
	5	10,3	89
Нитрилотриметиленфосфоно-	10	9	90
вая кислота	20	11	89
	50	10	92

Аминофосфоновые кислоты также образуют прочные комплексы с никелем ( $\beta = 25,2$  для оксиэтилендифосфоновой кислоты,  $\beta = 27,8$  для нитрилотриметиленфосфоновой кислоты) и, как следствие, активность ионов никеля уменьшается, не оказывая существенного влияния на скорость осаждения, при этом качество осаждаемых никель-фосфорных покрытий существенно улучшается (таблица 17).

Обнаружено, что добавление нитрилотриметиленфосфоновой кислоты в количестве 10–20 г/л не только улучшает внешний вид покрытия, но и значительно увеличивает устойчивость раствора химического никелирования.

Как известно из литературных данных [119], качество химически осажденного никель фосфорного покрытия в значительной степени определяется содержанием фосфора в сплаве. Методом РФА определено количество фосфора в осаждаемом покрытии (таблица 18):

Таблица 18 - Содержание фосфора в никель-фосфорном покрытии и его блеск в зависимости от состава раствора предварительной обработки титана и кислотности растворов химического никелирования, содержащих лактат никеля, T = 70 °C

N⁰	Концентрации компонентов раствора подготовки титана	рН раствора никелирования	Р, (масс. %)	Блеск (α=60°), GU
1	Молочная кислота (150 г/л) + гидрофторид калия (150 г/л), pH=3, T = 25 °C	4	12,275	100
2	Молочная кислота (150 г/л) + гидрофторид калия (150) г/л, pH=3, T = 25 °C	5	10,349	121
3	Молочная кислота (150 г/л) + гидрофторид калия (150 г/л), pH=3, T = 25 °C	6	7,760	115
4	Молочная кислота (150 г/л) + гидрофторид калия (150 г/л), pH=3, T = 25 °C	7	9,024	100
5	Серная кислота (540 г/л), T = 60 °C	6,5	5,956	15

Обобщая полученные данные можно сформулировать условия получения блестящего (100 – 115 GU) никель-фосфорного сплава (8-10% Р) в процессе химического никелирования из раствора на основе лактата никеля, обладающе-го высокой адгезей к активированной титановой основе:

• стадия активации (травления) поверхности титана ВТ1-0 проводится в растворе молочной кислоты и гидрофторида калия (150 г/л каждого компонента);

• стадия осаждения – из раствора химического никелирования, содержащего лактат никеля, при рН 6-7 единиц и температуре 60-70 °С.

На основе представленных результатов был разработан раствор низкотемпературного химического никелирования, на который получен патент № RU 2762733 C1 [148]. Состав разработанного раствора нанесения никельфосфорного покрытия представлен в таблице 19:

Таблица 19 - Состав и параметры раствора химического осаждения никельфосфорных покрытий на основе лактата никеля

Компонент	Содержание, г/л
(NiOH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	12 – 17
Ацетат натрия	20-30
Молочная кислота, мл/л	40
Гипофосфит натрия	20 - 30
ΗΤΦ	10 - 20
T, °C	70
pH	6 – 7
Объемная загрузка, дм <sup>2</sup> /л	0,2-0,5

Процесс восстановления никеля на поверхности титана, по-видимому, имеет автокаталитический характер [119], о чем свидетельствует сопоставление зависимостей потенциалов разомкнутой цепи титанового и стального электродов в процессе химического никелирования. Значения потенциалов и идентичный характер их изменения во времени на титане и стали позволяет сделать вывод о наличии автокаталитического, а не контактного механизма восстановлении никеля на титановой подложке (рисунок 26). Эти эксперименты согласуются с данными в работах Головчанской Р.Г. [119], где впервые показано, что процессы химического осаждения меди и никеля являются автокаталитическим.



Рисунок 26 - Зависимость потенциала разомкнутой цепи титанового и стального образцов от времени осаждения

Важными характеристиками получаемых никелевых покрытий являются их физико-механические и эксплуатационные свойства. Для качественной оценки адгезии на производствах повсеместно применяют метод термошока (таблица 20), а также грибковый метод (таблица 21), позволяющий количественно оценить силу отрыва покрытия от поверхности: Таблица 20 - Процент брака никель-фосфорных покрытий, связанного с низкой адгезией к титановой основе, определенный качественным методом термошока

	Раствор для химического осаж-		
Титановый образец обрабо-	дения сплава никель-фосфор		
	Глицинатный	На основе лак-	
Танный с применением.	(ГОСТ 9.305-	тата никеля	
	84)		
Активация (травление) в рас-			
творе серной кислоты	70%	50%	
(540 г/л)			
Активация (травление)в рас-			
творе молочной кислоты (150	60%	109/	
г/л) с добавкой гидрофторида	0070	10%0	
калия (150 г/л)			

Таблица 21 - Зависимость усилия отрыва идентора от подложки, измеренное грибковым методом, от состава обработки титана и кислотности раствора химического никелирования, содержащего лактат никеля

Раствор для подготовки	Время	рН раствора	Усилие на от-
поверхности	обработки, мин	никелирования	рыв грибка,
			МПа
Раствор серной	3	4	0,8
кислоты (540 г/л), T = 60	5	4	1,2
°C	5	6	3,1
	60	4	4,2
Раствор молочной ки-	3	4	5,5
фторида калия (150 г/л),	5	4	7,0
T = 25 °C	5	6	9,2

Из представленных в таблицах 20 и 21 данных видно существенное улучшение адгезии никелевых покрытий на титане при активации (травлении) его поверхности разработанным раствором по сравнению с раствором серной кислоты (9,2 МПа против 1,2 МПа), что, по-видимому, обусловлено формированием прочной тонкой эластичной пленки. Кислотность раствора химического осаждения никель-фосфорного покрытия оказывает незначительное влияние на величину адгезии покрытия.

### 3.8. Паяемость никелевого покрытия

Известно, что паяемость является одним из требований, предъявляемых к изделиям в электротехнике, электронике, приборостроении. При производстве печатных плат вопрос паяемости – первостепенный.

Паяемость никель-фосфорного покрытия, осажденного из разработанного нами раствора, была исследована по стандартной методике, регламентированной ГОСТ 28211-89 [149]. Установлено, что паяемость полученного покрытия сохраняется в течение 2 месяцев хранения деталей, а покрытий, нанесенных из электролита химического никелирования по ГОСТ 9.305-84 – менее 1 месяца.

### 3.9. Статические механические испытания

Активация в разработанном растворе не ухудшает механические свойства титана ВТ1-0 при длительности обработки 60 минут, указанных в ГОСТ 9.305-84 при обработке в серной кислоте (рисунок 27), что обусловлено, по всей видимости, меньшим наводороживанием металла:



Рисунок 27 - Зависимость предела прочности на разрыв титановых образцов ВТ1-0 (удельная поверхность 5 м<sup>2</sup>/кг) от времени травления (активации) в различных растворах: 1 – раствор гидрофторида калия (150 г/л) и молочной кислоты (150 г/л), T = 25 °C; 2 – серная кислота (540 г/л), T = 60°C

## 3.10. Обработка сплава титана ОТ4-1

Отличные результаты по адгезионным характеристикам никельфосфорного покрытия, полученные на сплаве ВТ1-0, подтолкнули нас к исследованию процесса подготовки широкоприменяемого сплава титана ОТ4-1 [150].

Гравиметрическим методом показано, что скорость растворения ОТ4-1 в растворе молочной кислоты (150 г/л) с добавкой гидрофторида калия (150 г/л) составляет 37 г/м<sup>2</sup>\*ч, а в растворе серной кислоты (540 г/л) – 100 г/м<sup>2</sup>\*ч в тех же условиях.

Методом РФЭС обнаружено схожее изменение состава поверхностных пленок на сплаве и наличие фтора в ее структуре после активации (травления).

Эллипсометрическое исследование показало практически такое же несущественное изменение толщины пленки на поверхности сплава ОТ4-1 от времени обработки в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л) при T = 25 °C (рисунок 28):



Рисунок 28 - Зависимость эллипсометрической толщины пленки на поверхности сплава титана ОТ4-1 от времени обработки в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), T = 25 °C

Сплав ОТ4-1 при обработке его поверхности смесью молочной кислоты и гидрофторида, подобно титану ВТ1-0, приобретает высокий катодный потенциал (рисунок 29), и, как было установлено нами, имеет корреляцию с величиной адгезии. В случае сплава ОТ4-1, электродный потенциал быстро установливается на величине -1В (с.в.э.) и остается практически постоянным:



Рисунок 29 - Зависимость потенциала поверхности сплава титана ОТ4-1 от времени обработки в растворе молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150 г/л), T = 25 °C

Активация (травление) сплава титана ОТ4-1 в растворе молочной кислоты (150 г/л) с добавкой гидрофторида калия (150 г/л) способствует, как и в случае ВТ1-0, увеличению адгезии как осаждаемого никель-фосфорного покрытия из глицинатного раствора по ГОСТ, так и из разработанного нами лактатсодержащего раствора.

Величины адгезии никель-фосфорного покрытия на сплаве ОТ4-1 близки к величинам адгезии на титане ВТ1-0 и составляют для раствора по ГОСТ – 1,7-2 МПа, а для разработанного раствора – 10-11 МПа.

Отмечено, что как и в случае с титаном ВТ1-0, прочностные характеристики сплава меняются незначительно при использовании разработанного нами метода активации (травления) его поверхности (рисунок 30):



Рисунок 30 - Зависимость предела прочности на разрыв титановых образцов ОТ4-1 (удельная поверхность 5 м<sup>2</sup>/кг) от времени активации (травления) в различных растворах: 1 – раствор гидрофторида калия (150 г/л) и молочной кисло-

ты (150 г/л), T = 25 °C; 2 – серная кислота (540 г/л), T = 60 °C

Проведенные нами эксперименты со сплавом ОТ4-1 показывают, что именно такая подготовка поверхности, заключающаяся в активации (травлении) раствором молочной кислоты (150 г/л) и гидрофторида калия (150г/л) с последующим нанесением химического никель-фосфорного покрытия из раствора, содержащего лактат никеля, обеспечивает наилучшие показатели адгезии и внешнего вида полученного покрытия.

## 3.11. Корректировка растворов

По мере активации (травления) титана ВТ1-0 и его сплава ОТ4-1 происходит расходование компонентов активирующего раствора, что приводит к замедлению процесса активации, как это отражено на рисунке 31:

90



Рисунок 31 - Зависимость удельного количества растворенного титана от времени обработки в растворе молочной кислоты и гидрофторида калия, при концентрациях каждого компонента: 1 – 150 г/л, 2 – 75 г/л, 3 – 50 г/л, 4 – 25 г/л,

 $T = 25 \circ C, pH = 3$ 

По мере истощения раствора активации (травления) уменьшается не только скорость растворения, как это показано на рисунке 31, но и существенно ухудшается адгезия осажденного впоследствии никель-фосфорного покрытия. Было экспериментально установлено, что при малых концентрациях фторидионов и молочной кислоты (50 и 25 г/л) поверхность титана активируется таким образом, что на ней впоследствии формируются очень шероховатые или порошковые никелевые покрытия с плохой адгезией (0,6 МПа, грибковый метод).

Для поддержания высокой скорости растворения титана и сохранения его хорошего сцепления с никель-фосфорным покрытием необходима корректировка состава раствора активации. Было обнаружено, что даже после активации (травления) 1м<sup>2</sup> титана в 1 л раствора молочной кислоты с добавкой гидрофторида калия сохраняется постоянная скорость растворения титана.

Раствор для химического нанесения никель-фосфорного покрытия по мере эксплуатации обедняется по расходуемым компонентам: ионам никеля и гипофосфит-ионам. В качестве побочных продуктов образуются свободная кислота и ортофосфиты, которые не только уменьшают скорость процесса, но и могут вызывать нарушения в работе раствора никелирования вследствие образования малорастворимых осадков с ионами никеля [119,121].

В данной работе нами были проведены исследования влияния выработки лактат-содержащего раствора химического нанесения никель-фосфорного покрытия на скорость осаждения покрытия и были рассчитаны составы концентратов для приготовления готового раствора и его корректировки по расходуемым компонентам (таблица 23, 24):

Таблица 23 - Составы концентратов для приготовления рабочего раствора химического никелирования

Концентрат А	
Компонент	Концентрация, г/л
Ni (по металлу)	38
Молочная кислота (80% масс.), мл/л	250 - 300
Нитрилотриметиленфосфоновая ки- слота	200
NaOH	До нейтральной реакции
Концентрат Б	
Гипофосфит натрия	370
Молочная кислота (80% масс.), мл/л	100 –150
Ацетат натрия	33

Для приготовления 1 литра готового раствора химического осаждения никель-фосфорных покрытий вводят 100 мл.

Таблица 24 - Составы концентратов для корректировки рабочего раствора химического никелирования

Концентрат К1	
Компонент	Концентрация, г/л
Ni (по металлу)	40
Концентрат К2	
Гипофосфит натрия	370
Концентрат-осадитель фосфит-ионов	
Растворимые соли кальция или бария	До насыщения

Корректировку состава раствора химического никелирования производят исходя из расчета 15 мл/л концентратов К1, К2 и осадителя на 1 грамм осажденного покрытия.

Была показана стабильность раствора химического осаждения сплава никель-фосфор при длительных корректировках (рисунок 32):



Рисунок 32 - Зависимость скорости осаждения никелевого покрытия при удельной загрузке 0,5 дм<sup>2</sup>/л от числа корректировок рабочего раствора по расходуемым компонентам в присутствии различных добавок: 1 – без добавок, 2 – добавка солей кальция, 3 – добавка солей бария

Установлена возможность сохранения стабильности раствора химического осаждения сплава никель-фосфор при длительных корректировках. Выявлено, что введение солей бария несколько снижает скорость осаждения никелевого покрытия, однако позволяет проводить многократные корректировки рабочего раствора химического никелирования [151-159].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны технологии подготовки поверхности титана ВТ1-0 и его сплава ОТ4-1 к гальванохимической обработке, а также технология низкотемпературного химического никелирования указанных поверхностей, отличающиеся улучшенными технологическими характеристиками процесса и осаждающихся покрытий. 1. Впервые установлена связь между величиной адгезии никельфосфорного покрытия к титановой основе и составом поверхностных слоев оксида титана, формирующихся в результате активирования его поверхности раствором, содержащим молочную кислоту. Показано, что образование на поверхности нестехиометрических оксидов титана ( $TiO_x$ , x < 2) и включение фторидионов в поверхностные слои способствует наибольшему сцеплению никельфосфорного покрытия с титановой основой.

2. Разработан раствор активации поверхности титана на основе молочной кислоты и гидрофторида калия для подготовки к последующему процессу нанесения химического никель-фосфорного покрытия, позволяющий снизить рабочую температуру раствора активации до 25 °C и сократить необходимое время обработки в 12 раз, не ухудшая механические свойства подложки.

3. Установлено, что модификация поверхностной пленки на титане позволяет проводить химическое осаждение никеля при более низких температурах. Разработан низкотемпературный раствор химического никелирования титана, обеспечивающий высокую адгезию (патент № RU 2762733 C1).

4. Методом XRF (РΦА) получены данные о количестве фосфора в покрытии после химического осаждения сплава никель-фосфор из лактатсодержащего раствора на активированную поверхность титана. Содержание фосфора находится в интервале от 7 до 12 % при температуре осаждения 70 °C.

5. Установлено, что величина адгезии полученного никелевого покрытия к титановой основе после активации поверхности титана в разработанном растворе значительно выше, чем после активации в сернокислотном растворе, и составляет 9,2 МПа (1,2 МПа для раствора H2SO4).

6. На основании полученных экспериментальных данных предложены методики корректирования состава раствора для осаждения сплава никельфосфор при его длительном использовании, а также составы применяемых корректировочных растворов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Туманов А.Т. Авиационные материалы [Текст] : Справочник : В 9 т. / Под общ. ред. засл. деят. науки и техники РСФСР, чл.-кор. АН СССР А. Т. Туманова ; М-во авиац. пром-сти СССР. Всесоюз. науч.-исслед. ин-т авиац. материалов. - 6-е изд., перераб. и доп. – М.: ОНТИ, 1973-. - 22 см. Т. 5: Магниевые и титановые сплавы. Т. 5 / Науч. ред. докт. техн. наук М. Б. Альтман, докт. техн. наук С. Г. Глазунов, докт. техн. наук С. И. Кишкина. - 1973. - 583 С. : ил.
- 2. Чечулин Б.Б. и др. Титановые сплавы в машиностроении (ред. Капырин Г.И.) Л.: Машиностроение, 1977. 248 С.
- Глазунов С.Г. Применение титана в народном хозяйстве [Текст] / Под общ. ред. чл.-кор. АН СССР, засл. деят. науки и техники РСФСР А.Т. Туманова. – К. : Техніка, 1975. - 200 С. : ил.; 22 см.
- 4. Петрунько А.Н. Титан в новой технике [Текст] / А.Н. Петрунько, Ю.Г. Олесов, В.А. Дрозденко. – М. : Металлургия, 1979. - 160 С. : ил.; 20 см. - (Проблемы цветной металлургии).
- 5. Вульф Б.К. Титан в электронной технике [Текст] / Б.К. Вульф, С.М. Борщевский. – М. : Энергия, 1975. - 184 С. : ил.; 20 см. - (Электронное материаловедение).
- 6. Зубков Л.Б. Космический металл: Все о титане М. Наука. 1987. 128 С.
- Горынин И. В. Титан в машиностроении / И. В. Горынин, Б. Б. Чечулин. -М. : Машиностроение, 1990. – 399 С. : ил.; 22 см.; ISBN 5-217-01152-1 (В пер.)
- Brunette D. M. et al. Titanium in medicine: material science, surface science, engineering, biological responses and medical applications. – Berlin : Springer, 2001. – P. 232.
- Motyka M., Ziaja W., Sieniawski J. Introductory Chapter: Novel Aspects of Titanium Alloys' Applications //Titanium Alloys—Novel Aspects of Their Manufacturing and Processing, 1st ed.; Motyka, M., Ziaja, W., Sieniawski, J., Eds. – 2019. – P. 3-6.

- 10.Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности / Пер. с нем. проф. д-ра физ.-мат. наук А. Б. Шехтер. – Москва : Изд-во иностр. лит., 1962-1963. – 2 Т.; Т.2 – 412 С.; 26 см.
- 11.Бай А.С. Окисление титана и его сплавов / А. С. Бай, Д. И. Лайнер, Е. Н. Слесарева, М. И. Цыпин. М. : Металлургия, 1970. 317 С. : ил.; 22 см.
- 12. Левин Б.Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б.Е. Левин, Ю.Д. Третьяков, Ю.М Летюк М.: Металлургия, 1972. 128 С.
- 13.Kofstad P., Hauffe K., Kjollesdal H. Investigation on the oxidation mechanism of titanium //Acta Chemica Scandinavica. 1958. T. 12. №. 2. P. 239-266.
- 14. Vaquila I. et al. Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation //Surface and Coatings Technology. 1999. T. 122. №. 1. P. 67-71.
- 15.Mott N.F. The theory of the formation of protective oxide films on metals //Transactions of the Faraday Society, 1939, V.35. P.1175-1177.
- 16.Cabrera N., Mott N. Theory of the oxidation of metals //Reports on Progress in Physics, 1949.V.12. P.163.
- 17.Kofstad P., Anderson P. B., Krudtaa O. J. Oxidation of titanium in the temperature range 800–1200 C //Journal of the Less Common Metals. 1961. T. 3. №. 2. P. 89-97.
- Hauffe K. Gas-Solid Reactions—Oxidation //Treatise on solid state chemistry. Springer, Boston, MA, 1976. – P. 389-456..
- 19.Hauffe K. Oxydation von Metallen und Metallegierungen. Springer-Verlag, 2013. T. 15. 398 P.
- 20.Мержанов А.Г., Нересеян М.Д. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез оксидных материалов. //Журн. Всесоюз. хим. О-ва им. Д.И. Менделеева – 1990. – Т. 35, – № 6. – С. 700-707.
- 21.Munir Z.A. Synthesis of high temperature materials by self-propagating combation methods // American Ceramic Society Bulletin. 1988. T. 67, № 2. P. 342-349.
- 22.Kelly J. J. The influence of fluoride ions on the passive dissolution of titanium // Electrochimica Acta. 1979. T. 24. №. 12. P. 1273-1282.

- 23.Blackwood D. J., Peter L. M., Williams D. E. Stability and open circuit break-down of the passive oxide film on titanium // Electrochimica Acta. 1988. T.
  33. №. 8. P. 1143-1149.
- 24. Vaughan J., Alfantazi A. Corrosion of titanium and its alloys in sulfuric acid in the presence of chlorides // Journal of the Electrochemical society. 2005. T. 153. №. 1. P. 86.
- 25. Sutter E. M. M., Goetz-Grandmont G. J. The behaviour of titanium in nitrichydrofluoric acid solutions //Corrosion science. – 1990. – T. 30. – №. 4-5. – P. 461-476.
- 26.Yu S. Y. et al. Effects of Nb and Zr alloying additions on the activation behavior of Ti in hydrochloric acid //Journal of the Electrochemical Society. 1999. T. 146. №. 12. P. 4429.
- 27.Canay S. et al. Evaluation of titanium in oral conditions and its electrochemical corrosion behaviour //Journal of oral rehabilitation. 1998. T. 25. №. 10. P. 759-764.
- 28.Rajendran N., Latha G., Rajeswari S. Localised corrosion behaviour of alloys 33 and 24 in simulated flue gas desulphurisation environment //British Corrosion Journal. – 2002. – T. 37. – №. 4. – P. 276-281.
- 29.Ji W. S., Jang Y. W., Kim J. G. Effect of tungsten on the corrosion behavior of sulfuric acid-resistant steels for flue gas desulfurization system //Metals and Materials International. 2011. T. 17. №. 3. P. 463-470.
- 30.Utomo W. B., Donne S. W. Electrochemical behaviour of titanium in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-MnSO<sub>4</sub> electrolytes // Electrochimica Acta. – 2006. – T. 51. – №. 16. – P. 3338-3345.
- 31.Nakagawa M., Matsuya S., Udoh K. Effects of fluoride and dissolved oxygen concentrations on the corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys // Dental materials journal. 2002. T. 21. №. 2. P. 83-92.
- 32.Kong D. S., Feng Y. Y. Electrochemical anodic dissolution kinetics of titanium in fluoride-containing perchloric acid solutions at open-circuit potentials //Journal of the electrochemical society. – 2009. – T. 156. – №. 9. – P. C283.
- 33. Wilhelmsen W., Grande A. P. The influence of hydrofluoric acid and fluoride ion on the corrosion and passive behaviour of titanium //Electrochimica Acta. – 1987. – T. 32. – №. 10. – P. 1469-1474.

- 34.Mandry M. J., Rosenblatt G. The effect of fluoride ion on the anodic behavior of titanium in sulfuric acid //Journal of The Electrochemical Society. – 1972. – T. 119. – №. 1. – P. 29.
- 35.Brossia C. S., Cragnolino G. A. Effect of palladium on the corrosion behavior of titanium //Corrosion Science. 2004. T. 46. №. 7. P. 1693-1711.
- 36.Stancheva M., Bojinov M. Influence of fluoride content on the barrier layer formation and titanium dissolution in ethylene glycol–water electrolytes // Electrochimica acta. – 2012. – T. 78. – P. 65-74.
- 37.Robin A., Meirelis J. P. Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium in artificial saliva //Journal of Applied Electrochemistry. – 2007. – T. 37. – №. 4. – P. 511-517.
- 38.Fovet Y., Gal J. Y., Toumelin-Chemla F. Influence of pH and fluoride concentration on titanium passivating layer: stability of titanium dioxide // Talanta. 2001.
   T. 53. №. 5. P. 1053-1063.
- 39.Huang H. H. Effects of fluoride concentration and elastic tensile strain on the corrosion resistance of commercially pure titanium // Biomaterials. 2002. T. 23. №. 1. P. 59-63.
- 40.Oliveira N. T. C., Guastaldi A. C. Electrochemical behavior of Ti–Mo alloys applied as biomaterial // Corrosion Science. 2008. T. 50. №. 4. P. 938-945.
- 41.Fekry A. M. The influence of chloride and sulphate ions on the corrosion behavior of Ti and Ti-6Al-4V alloy in oxalic acid //Electrochimica Acta. 2009. T. 54. №. 12. P. 3480-3489.
- 42.de Assis S. L., Wolynec S., Costa I. Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques // Electrochimica Acta. 2006. T. 51. №. 8-9. P. 1815-1819.
- 43.Gonzalez J. E. G., Mirza-Rosca J. C. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications // Journal of Electroanalytical Chemistry. 1999. T. 471. №. 2. P. 109-115.
- 44.Cheng T. P., Lee J. T., Tsai W. T. Passivation of titanium in molybdatecontaining sulphuric acid solution //Electrochimica acta. – 1991. – T. 36. – №. 14. – P. 2069-2076.

- 45.Pan J., Thierry D., Leygraf C. Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application //Electrochimica Acta. 1996. T. 41. №. 7-8. P. 1143-1153.
- 46.Kane R.L. The Corrosion of Titanium The Corrosion of Light Metals, The Corrosion Monograph Series John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967. P. 807–825.
- 47.Haney E. G. Investigation of stress corrosion cracking of titanium alloys //Semiannual progress report, 1 Jun.-30 Nov. 1966. – 1966. – №. SAPR-1. – P. 5
- 48.Chen C.M., Kirkpatrick H.B., Gegel H.L. Cracking of Titanium Alloys in Methanolic and Other Media. //Paper presented at the International Symposium on Stress Corrosion Mechanisms in Titanium Alloys, Jan. 27 29, 1971, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia.
- 49.Qiao Y. X. et al. Electrochemical behaviour of high nitrogen bearing stainless steel in acidic chloride solution: Effects of oxygen, acid concentration and surface roughness //Electrochimica Acta. 2009. T. 54. №. 8. P. 2298-2304.
- 50.Popić J. P., Dražić D. M. Electrochemistry of active chromium: Part II. Three hydrogen evolution reactions on chromium in sulfuric acid //Electrochimica acta. 2004. T. 49. №. 27. P. 4877-4891.
- 51.Донцов М.Г. Разработка методов подготовки поверхности и технологии непосредственного серебрения титана:специальность 05.17.03 "Технология электрохимических процессов и защита от коррозии": автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Донцов Максим Геннадьевич; Ивановский государственный химикотехнологический университет. Иваново, 2005. 18 С.- Библиогр.: С. 17-18.-Место защиты: Ивановский государственный химикотехнологический университет. Текст :непосредственный.
- 52.Zhang B., Li Y., Wang F. Electrochemical behaviour of microcrystalline aluminium in neutral fluoride containing solutions // Corrosion science. 2009. T. 51. №. 2. P. 268-275.
- 53.Reinhardt D., Krieck S., Meyer S. Special titanium dioxide layers and their electrochemical behaviour // Electrochimica acta. 2006. T. 52. №. 3. P. 825-830.

- 54.Huang Y. Z., Blackwood D. J. The influence of dissolved oxygen in solution on the titanium oxide growth at different sweep rates // Electrochimica acta. 2006.
   T. 51. №. 17. P. 3521-3525.
- 55.Jüttner K. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces //Electrochimica Acta. 1990. T. 35. №. 10. P. 1501-1508.
- 56.Кубашевский О., Гопкинс Б. Окисление металлов и сплавов. М.: Издательство иностранной литературы. – 1963. 275 С.
- 57.Ban S. et al. Surface modification of titanium by etching in concentrated sulfuric acid //Dental materials. 2006. T. 22. №. 12. P. 1115-1120. 12,2006,Pages 1115-1120,ISSN 0109-5641, https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.09.007.
- 58.Nakagawa M. et al. Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium for dental use //Journal of dental research. – 1999. – T. 78. – №. 9. – P. 1568-1572.
- 59.Boyer R. R. Attributes, characteristics, and applications of titanium and its alloys //JOM.  $-2010. T. 62. N_{2}. 5. P. 21-24.$
- 60.Charquet D., Bastien J., Dabosi F. Corrosion of zirconium and of its alloys in hydrochloric and sulfuric media. – Ugine-Aciers, Grenoble, France, 1973. P. 100
- 61.Setoyama D. et al. Mechanical properties of titanium hydride //Journal of alloys and Compounds. 2004. T. 381. №. 1-2. P. 215-220.
- 62.Авторское свидетельство № 293873 А1 СССР, МПК С25F 1/08. Способ электрохимической обработки изделий из титана и его сплавов : № 1304498/22-1 : заявл. 20.01.1969 : опубл. 26.01.1971 / А. П. Брынза, С. П. Напреенко ; заявитель Днепропетровский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет им. 300-летия воссоединения Украины с Россией. – EDN RIPLPK.
- 63.Kuphasuk C. et al. Electrochemical corrosion of titanium and titanium-based alloys //The Journal of prosthetic dentistry. 2001. T. 85. №. 2. P. 195-202.
- 64.Stough D.W., Fink F.W. and Peoples R.S. The Corrosion of Titanium // Battelle Memorial Institute, Titanium Metallurgical Laboratory, Report №. 57, 1956.
- 65.Okazaki Y. Effect of friction on anodic polarization properties of metallic biomaterials //Biomaterials. – 2002. – T. 23. – №. 9. – P. 2071-2077.

- 66.Cai Z. et al. Electrochemical characterization of cast titanium alloys //Biomaterials.  $-2003. - T. 24. - N_{\odot}. 2. - P. 213-218.$
- 67.Sul Y. T. et al. The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes //Medical engineering & physics. – 2001. – T. 23. – №. 5. – P. 329-346.
- 68.Marsh J., Gorse D. A photoelectrochemical and ac impedance study of anodic titanium oxide films //Electrochimica Acta. – 1998. – T. 43. – №. 7. – P. 659-670.
- 69.Blondeau G. et al. Structure and growth of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy //Journal of the Less Common Metals. 1977. T. 56. №. 2. P. 215-222.
- 70.Shibata T., Zhu Y. C. The effect of film formation conditions on the structure and composition of anodic oxide films on titanium //Corrosion Science. 1995. T. 37. №. 2. P. 253-270.
- 71.Serruys Y., Sakout T., Gorse D. Anodic oxidation of titanium in 1M H2SO4, studied by Rutherford backscattering //Surface science. 1993. T. 282. №. 3. P. 279-287.
- 72. Blackwood D. J., Peter L. M. The influence of growth rate on the properties of anodic oxide films on titanium //Electrochimica Acta. 1989. T. 34. №. 11. P. 1505-1511.
- 73. Pankuch M., Bell R., Melendres C. A. Composition and structure of the anodic films on titanium in aqueous solutions //Electrochimica acta. 1993. T. 38. №. 18. P. 2777-2779.
- 74. Zwilling V., Aucouturier M., Darque-Ceretti E. Anodic oxidation of titanium and TA6V alloy in chromic media. An electrochemical approach //Electrochimica Acta. – 1999. – T. 45. – №. 6. – P. 921-929.
- 75.Brunette D. M. et al. Titanium in medicine: material science, surface science, engineering //Biological Responses and Medical Applications. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 2001.
- 76.S.D. Cramer, B.S. Covino Jr., C. Moosbrugger Corrosion: materials //ASM Handbook, Vol. 13b, ASM International, 2005.

- 77.Wang Z. B. et al. The effect of fluoride ions on the corrosion behavior of pure titanium in 0.05 M sulfuric acid //Electrochimica acta. – 2014. – T. 135. – P. 526-535.
- 78. Wang Z. B. et al. Corrosion behaviors of pure titanium and its weldment in simulated desulfurized flue gas condensates in thermal power plant chimney //Acta Metallurgica Sinica (English Letters). 2015. T. 28. №. 4. P. 477-486.
- 79. Wang Z. B., Hu H. X., Zheng Y. G. Determination and explanation of the pHrelated critical fluoride concentration of pure titanium in acidic solutions using electrochemical methods //Electrochimica acta. – 2015. – T. 170. – P. 300-310.
- 80. Bordzilowski, J. and Darowicki, K. Anti-corrosion protection of chimneys and flue gas ducts, Anti-Corrosion Methods and Materials. 1998, T. 45, №. 6, P. 388-396. https://doi.org/10.1108/00035599810236243
- 81.Stern M., Wissenberg H. The influence of noble metal alloy additions on the electrochemical and corrosion behavior of titanium //Journal of the Electrochemical Society. 1959. T. 106. №. 9. P. 759.
- 82.Tomashov N. D., Altovsky R. M., Chernova G. P. Passivity and corrosion resistance of titanium and its alloys //Journal of the Electrochemical Society. 1961. T. 108. №. 2. P. 113.
- 83.Potgieter J. H. Alloys cathodically modified with noble metals //Journal of applied electrochemistry. 1991. T. 21. №. 6. P. 471-482.
- 84. Van der Lingen E., Sandenbergh R. F. The cathodic modification behaviour of ruthenium additions to titanium in hydrochloric acid //Corrosion science. 2001. T. 43. №. 3. P. 577-590.
- 85.Ningshen S. et al. Corrosion performance and surface analysis of Ti–Ni–Pd–Ru– Cr alloy in nitric acid solution //Corrosion Science. – 2015. – T. 91. – P. 120-128.
- 86.Potgieter J. H., Heyns A. M., Skinner W. Cathodic modification as a means of improving the corrosion resistance of alloys //Journal of Applied Electrochemistry. – 1990. – T. 20. – №. 5. – P. 711-715.
- 87.Nakagawa M., Matsuya S., Udoh K. Corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys in fluoride-containing solutions //Dental materials journal. 2001.
   T. 20. №. 4. P. 305-314.

- 88.Nakagawa M., Matsuya S., Udoh K. Effects of fluoride and dissolved oxygen concentrations on the corrosion behavior of pure titanium and titanium alloys //Dental materials journal. 2002. T. 21. № 2. P. 83-92.
- 89.Brossia C. S., Cragnolino G. A. Effect of palladium on the corrosion behavior of titanium //Corrosion Science. 2004. T. 46. №. 7. P. 1693-1711.
- 90.Sandenbergh R. F., Van der Lingen E. The use of Tafel back extrapolation to clarify the influence of ruthenium and palladium alloying on the corrosion behaviour of titanium in concentrated hydrochloric acid //Corrosion science. – 2005. – T. 47. – №. 12. – P. 3300-3311.
- 91.Nakagawa M. et al. The effect of Pt and Pd alloying additions on the corrosion behavior of titanium in fluoride-containing environments //Biomaterials. 2005.
   T. 26. №. 15. P. 2239-2246.
- 92.Ashworth M. A. et al. Microstructure and corrosion of Pd-modified Ti alloys produced by powder metallurgy //Corrosion science. – 2010. – T. 52. – №. 7. – P. 2413-2421.
- 93.Rosalbino F. et al. Influence of noble metals alloying additions on the corrosion behaviour of titanium in a fluoride-containing environment //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2012. T. 23. №. 5. P. 1129-1137.
- 94.Sedriks A. J., Green J. A. S., Novak D. L. Electrochemical behavior of Ti-Ni alloys in acidic chloride solutions //Corrosion. 1972. T. 28. №. 4. P. 137-142.
- 95.Rybalka K. V. et al. Dependence of corrosion current on the composition of titanium-nickel alloy in NaCl solution //Russian Journal of Electrochemistry. – 2014.
  - T. 50. - №. 12. - P. 1149-1156.
- 96.Bonilla F. A. et al. Enhanced corrosion resistance of titanium foil from nickel, nickel–molybdenum and palladium surface alloying by high intensity pulsed plasmas //Corrosion science. 2003. T. 45. №. 2. P. 403-412.
- 97.Blanco-Pinzon C. et al. Excimer laser surface alloying of titanium with nickel and palladium for increased corrosion resistance //Corrosion science. 2005. T. 47. №. 5. P. 1251-1269.
- 98.Balusamy T. et al. Corrosion resistant Ti alloy for sulphuric acid medium: suitability of Ti–Mo alloys //Materials and Corrosion. – 2012. – T. 63. – №. 9. – P. 803-806.

- 99.de Souza K. A., Robin A. Influence of concentration and temperature on the corrosion behavior of titanium, titanium-20 and 40% tantalum alloys and tantalum in sulfuric acid solutions //Materials Chemistry and Physics. 2007. T. 103. №. 2-3. P. 351-360.
- 100. Oliveira N. T. C., Guastaldi A. C. Electrochemical behavior of Ti–Mo alloys applied as biomaterial //Corrosion Science. 2008. T. 50. №. 4. P. 938-945.
- 101. Park P. Y. et al. The corrosion behavior of sputter-deposited Mo-Ti alloys in concentrated hydrochloric acid //Corrosion science. – 1996. – T. 38. – №. 10. – P. 1649-1667.
- 102. Yu S. Y. et al. Effects of Nb and Zr alloying additions on the activation behavior of Ti in hydrochloric acid //Journal of the Electrochemical Society. – 1999. – T. 146. – №. 12. – P. 4429.
- 103. Steven Y. Y., Scully J. R., Vitus C. M. Influence of niobium and zirconium alloying additions on the anodic dissolution behavior of activated titanium in HCl solutions //Journal of the Electrochemical Society. – 2001. – T. 148. – №. 2. – P. 868.
- 104. Milošev I. et al. Electrochemical properties, chemical composition and thickness of passive film formed on novel Ti-20Nb-10Zr-5Ta alloy //Electrochimica Acta. - 2013. - T. 99. - P. 176-189.
- 105. Andijani I. N., Ahmad S., Malik A. U. Corrosion behavior of titanium metal in the presence of inhibited sulfuric acid at 50 C //Desalination. – 2000. – T. 129. – №. 1. – P. 45-51.
- 106. Guo Z., Keong K. G., Sha W. Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating //Journal of Alloys and Compounds. – 2003. – T. 358. – №. 1-2. – P. 112-119.
- 107. Higgs C. E. The effect of heat treatment on the structure and hardness of an electrolessly deposited nickel-phosphorus alloy //Electrodeposition and Surface Treatment. 1974. T. 2. №. 4. P. 315-326.
- 108. Henry J. R. Electroless (autocatalytic) plating //Metal Finishing. 2007. T. 105. – №. 10. – P. 350-360.
- 109. Mallory G. O. Influence of the electroless plating bath on the corrosion resistance of the deposits. //Plating. 1974. T. 61. № 11. P. 1005-1014.

- Brenner A., Riddel A. J. Electroless plating comes of age //Metal Finishing. 1954. – T. 37. – P. 61-68.
- 111. Gould A. J., Boden P. J., Harris S. J. Phosphorus distribution in electroless nickel deposits //Surface Technology. 1981. T. 12. №. 1. P. 93-102.
- 112. Marshall J. H. The nickel metal catalyzed decomposition of aqueous hypophosphite solutions //Journal of the Electrochemical Society. 1983. T. 130. №. 2. P. 369.
- 113. Bindra P., Roldan J. Mechanisms of electroless metal plating. III. Mixed potential theory and the interdependence of partial reactions //Journal of applied Electrochemistry. – 1987. – T. 17. – №. 6. – P. 1254-1266.
- 114. Wang L. et al. Crystallization study of electroless Fe–Sn–B amorphous alloy deposits //Journal of alloys and compounds. – 1999. – T. 287. – №. 1-2. – P. 234-238.
- 115. Gavrilov G. G. Chemical (electroless) nickel-plating. Redhill: Portcullis Press, 1979, 179 P.
- 116. Gad M. R., El-Magd A. Additives for electroless nickel alloy coating processes //Metal Finishing. – 2001. – T. 99. – №. 2. – P. 77-83.
- 117. Yin X., Hong L., Chen B. H. Role of a Pb2+ stabilizer in the electroless nickel plating system: A theoretical exploration //The Journal of Physical Chemistry B. 2004. T. 108. №. 30. P. 10919-10929.
- 118. Xiao Z. et al. Effect of Cd2+ as a stabilizer in the electroless nickel plating system //Surface and Coatings Technology. 2008. T. 202. №. 20. P. 5008-5011.
- 119. Горбунова К.М. Химическое никелирование / Проф. д-р хим. наук К.М. Горбунова, А.А. Никифорова. М.: [б. и.], 1955. 10 С. : ил.; 26 см. (Периодическая информация/ Акад. наук СССР. Ин-т техн.-экон. информации; № К-55-65. Тема № 21).
- 120. Lukes R. M. The mechanism for the autocatalytic reduction of nickel by hypophosphite ion //Plating. 1964. T. 51. P. 969.
- 121. Lowenheim F. A. Electroplating--Fundamentals of Surface Finishing //McGraw-Hill Book Co., New York. 1978, P. 560. – 1978.

- 122. Parker K. Effects of heat treatment on the properties of electroless nickel deposits// Plating Surface Finishing, ISSN 0360-3164, - 1981, Vol. 68, № 12; P. 71-73.
- 123. Stallmann K., Speckhardt H. Deposition and Properties of Nickel--Boron Layers //Metall. 1981. T. 35. №. 10. P. 979-988.
- 124. Sudagar J., Lian J., Sha W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings–A critical review //Journal of alloys and compounds. – 2013. – T. 571. – P. 183-204.
- Thickness of metallic and Inorganic coatings, ASTM designation, 1986, B 659-85.
- 126. А.М. Гинберг Гальванотехника : Справочник / [Ажогин Ф. Ф. и др.]; Под ред. Гинберга А. М. и др. М.: Металлургия, 1987. 735 С. : ил.; 22 см.
- 127. Скопинцев В.Д. Теоретические и прикладные аспекты автокаталитического формирования покрытий на основе сплава никель-фосфор [Текст] / В.Д. Скопинцев, Е.Г. Винокуров; РАН. Всероссийский ин-т научной и технической информации. – М. : ВИНИТИ РАН, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. – 227 С. : ил., табл.; 22 см.; ISBN 978-5-94577-075-1 : 300 экз..
- 128. Пат. 2013155748 Российская федерация, МПК С23С 18/18, С23С 18/36, С23F 1/14. Способ химического никелирования и раствор его осуществления / Каблов Е.Н. и др.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов" (ФГУП "ВИАМ") № 2013155748/02; заявл. 17.12.2013; опубл. 20.03.2015 Бюл. № 8. 10 С.
- 129. ГОСТ 9.305-84 Группа Т94. Межгосударственный стандарт. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий. Unified system of corrosion and ageing protection. Metal and nonmetal inorganic coatings. Technological process operations for coating production Издание официальное. ИПК Издательство стандартов Москва МКС 25.220 ОКСТУ 0009 Дата введения 1986-01-01.
- 130. ГОСТ 29150-91 Межгосударственный стандарт, Фурнитура для изделий легкой промышленности. Методы контроля. Издание официальное. ИПК Издательство стандартов Москва. МКС 61.040 ОКП 96 7500 Дата введения 01.01.93

- 131. ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2002) Межгосударственный стандарт, Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва. Издание официальное. ИПК Издательство стандартов Москва. МКС 87.040 Дата введения 2014-08-01
- 132. Bakibaev A.A. et al. Polymerization of lactic acid using microwave and conventional heating //Procedia Chemistry. 2015. T. 15. P. 97-102.
- 133. Takagi-Kawai M. et al. The adsorption and the reaction of NH3 and NO x on supported V2O5 catalysts: effect of supporting materials //Canadian Journal of Chemistry. – 1980. – T. 58. – №. 20. – P. 2132-2137.
- 134. Nefedov V.I. et al. X-ray electron study of oxides of elements //Zhurnal Neorganicheskoi Khimii. 1975. T. 20. №. 9. P. 2307-2314.
- 135. Kim K.S., Winograd N. X-ray photoelectron spectroscopic studies of nickeloxygen surfaces using oxygen and argon ion-bombardment //Surface Science. – 1974. – T. 43. – №. 2. – P. 625-643.
- 136. Haber J., Stoch J., Ungier L. X-ray photoelectron spectra of oxygen in oxides of Co, Ni, Fe and Zn //Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena. - 1976. - T. 9. - №. 5. - P. 459-467.
- 137. Kishi K., Ikeda S. X-ray photoelectron spectroscopic study for the reaction of evaporated iron with O2 and H2O //Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1973. – T. 46. – №. 2. – P. 341-345.
- 138. Wagner C.D., Zatko D.A., Raymond R.H. Use of the oxygen KLL Auger lines in identification of surface chemical states by electron spectroscopy for chemical analysis //Analytical Chemistry. – 1980. – T. 52. – №. 9. – P. 1445-1451.
- 139. Klimov V.D., Vashman A.A., Pronin I.S. Reaction of titanium atoms with a phosphorus trifluoride matrix at 77 K. Cryochemical synthesis of a new compound: mono (trifluorophosphine) titanium (II) fluoride (TiF2· PF3) //Zh. Obshch. Khim. 1991. T. 61. P. 2166-2174
- 140. Dekiouk M. et al. Kinetic investigation of the oxidative dehydrogenation of isobutyric acid on a Fe-PO catalyst: role of water //Applied Catalysis A: General. 1992. T. 90. №. 1. P. 61-72.
- 141. Dake L.S., Baer D.R., Friedrich D.M. Auger parameter measurements of phosphorus compounds for characterization of phosphazenes //Journal of Vacuum
Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1989. – T. 7. – №. 3. – P. 1634-1638.

- 142. Klein J.C., Hercules D.M. Surface characterization of model Urushibara catalysts //Journal of catalysis. – 1983. – T. 82. – № 2. – P. 424-441.
- 143. McIntyre N.S., Cook M.G. X-ray photoelectron studies on some oxides and hydroxides of cobalt, nickel, and copper //Analytical chemistry. 1975. T. 47. №. 13. P. 2208-2213.
- 144. Salvati Jr L. et al. Surface spectroscopic study of tungsten-alumina catalysts using X-ray photoelectron, ion scattering, and Raman spectroscopies //The Journal of Physical Chemistry. – 1981. – T. 85. – №. 24. – P. 3700-3707.
- 145. Slink W.E., DeGroot P.B. Vanadium-titanium oxide catalysts for oxidation of butene to acetic acid //Journal of Catalysis. 1981. T. 68. №. 2. P. 423-432.
- 146. Georgiadou I. et al. Preparation and characterization of various titanias (anatase) used as supports for vanadia-supported catalysts //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1995. T. 98. №. 1-2. P. 155-165.
- 147. Qi Liu, J.S. Laskowski, Ye Li, Dianfen Wang, Synergistic effect of mineral surface constituents in dextrin adsorption //International Journal of Mineral Processing. – 1994. – T. 42, – № 3–4 P. 251-266, ISSN 0301-7516, https://doi.org/10.1016/0301-7516(94)00033-6.
- 148. Пат. 2762733 Российская Федерация, МПК С23С18/34 С23С18/36. Раствор для химического никелирования металлических изделий / Жирухин Д.А., Ваграмян Т.А., Капустин Ю.И., Архипов Е.А., Арзамасов А.В., Алешина В.Х., Графушин Р.В., заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО "РХТУ им Д.И. Менделеева" №2021104077; заявл. 2021-02-18, опубл. 22.12.2021. Бюл. № 36 8 С.
- 149. ГОСТ 28211-89 (МЭК 68-2-20-79) Межгосударственный стандарт. Основные методы испытаний на воздействие внешних факторов Часть 2 ИСПЫТАНИЯ Испытание: Пайка. Издание официальное. ИПК Издательство стандартов Москва. МКС 19.040, 31.020 ОКСТУ 6000, 6100, 6200, 6300 Дата введения 1990-03-01
- 150. Zhiruhin D., Kapustin Yu, Vagramyan T., Smirnov K., Odinkova I. Method of treating OT4-1 titanium alloy used in severe climate conditions before applying

chemical coatings // Transportation Research Procedia. – 2021. – T. 57, P.777-786. DOI: 10.1016/j.trpro.2021.09.113

- 151. Averina J., Kapustin Yu., Zhiruhin D., Zhukov D., Vagramyan T. Influence of the Nature of Organic Additives on the Rate of Chemical Deposition of Nickel // 28th International Conference on Metallurgy and Materials. May 22nd - 24th , proceedings. – Ostrava TANGER Ltd., Ostrava, – 2019, P. 979 - 984.
- 152. Жирухин Д.А., Архипов Е.А., Москвин В.И., Смирнов К.Н., Ваграмян. Т.А. Низкотемпературный электролит для нанесения покрытий сплавом никель-фосфор//Успехи в химии и химической технологии : сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева – 2018. – Т. ХХХІІ. – №13 (209). – 143 С.
- 153. Жирухин Д.А. Влияние состава активирующего раствора на структуру титанового электрода / Д.А. Жирухин, Ю.И. Капустин, Т.А. Ваграмян // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 8(243). – С. 108-110. – EDN PMGJAQ.
- 154. Жирухин Д.А., Капустин Ю.И., Графушин Р.В., Ваграмян Т.А. Подготовка поверхности титана перед нанесением покрытии сплавом никель-фосфор // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 5(240). – С. 29-30. – EDN WYUSLN.
- 155. Жирухин Д.А., Абрашов А.А., Архипов Е.А., Ваграмян Т.А. и др. Раствор для автокаталитического осаждения композиционных покрытий Ni-P-C // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов : Тезисов докладов конференции, Москва, 28–29 ноября 2017 года / ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук. Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук. Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук. 2017. С. 50. EDN XZYSFF.
- 156. Жирухин Д.А., Абрашов А.А., Архипов Е.А., Ваграмян Т.А. и др. Низкотемпературный раствор химического никелирования // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения металлов и сплавов : Тезисов докладов конференции, Москва, 28–29 ноября 2017 года / ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и

электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук. – 2017. – С. 49. – EDN UZYWKG.

- 157. Жирухин Д.А., Архипов Е.А., Ваграмян Т.А. и др Подготовка поверхности алюминиевых сплавов перед химическим никелированием // Современные жостижения в области металловедения, технологии литья, деформации, термической обработки и антикоррозионной защиты легких металлов : Программа всероссийской научно-технической конференции /ФГУП ГНЦ РФ ВИАМ, Москва –2017, С. 15
- 158. Жирухин Д.А., Смирнов К.Н., Одинокова И.В. и др. Применение композиции ЦКН-60Ті для никелирования титановых сплавов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2017. – Т. 25. – № 3. – С. 22-26. – DOI 10.47188/0869-5326 2017 25 3 22. – EDN ZGUJLN.
- 159. Смирнов К.Н., Архипов Е.А., Жирухин Д.А. и др. Эксплуатация раствора химического никелирования ЦКН-111 при высоких плотностях загрузки // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2018. – Т. 26. – № 3. – С. 18-22. – DOI 10.47188/0869-5326\_2018\_26\_3\_18. – EDN UZKIQZ.

# ПРИЛОЖЕНИЕ №1

## Страница 1

"УТВЕРЖДАЮ" Генеральный директор ООО ПК "НПП СЭМ.М" Архипов Е.А. цственная INO 2021 г. АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы нижеподписавшиеся,

от РХТУ им. Д.И. Менделеева: Заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии, д.т.н., Ваграмян Т.А.; специалист по учебно-методической работе I категории Жирухин Д.А.

от ООО ПК "НПП СЭМ.М": Технический директор Якимчук С.Н.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Жирухина Дениса Александровича на тему "Разработка процессов активации поверхности титана и химического нанесения никеля", разработанные на кафедре инновационных материалов и защиты от коррозии РХТУ им. Д.И. Менделеева, внедрены в опытное производство на гальваническом участке ООО ПК "НПП СЭМ.М". Прошли опробование растворы для активации поверхности титана и низкотемпературного химического осаждения сплава никель-фосфор.

1. Раствор активации поверхности титана

Компонент	Концентрация, г/л
Молочная кислота (80 %), мл/л	50 - 150
Гидрофторид калия	50 - 150
Нитрилотриметилентрифосфоновая	5 - 15
кислота	

2.	Раствор	химического	никелирования	

Компонент	Концентрация, г/л
Карбонат никеля	10 - 15
Молочная кислота (80%), мл/л	40
Натрий пропионат	25 - 30
Натрий гипофосфит	25 - 35
Нитрилотриметилентрифосфоновая	5 – 25
кислота	
Паратолуолсульфамид	2 – 5

В результате опробования показано, что разработанные растворы позволяют получать качественные никель-фосфорные покрытия на поверхности титана, отличающиеся низкой пористостью, хорошей паяемостью, высокой адгезией и декоративным внешним видом. Использование разработок Жирухина Дениса Александровича позволили увеличить производительность технологических процессов гальванического участка, сократить расход химикатов за счет значительного увеличения стабильности растворов химического никелирования и эффективности ванны активации титана.

Акт подписали: от РХТУ им. Д.И. Менделеева Заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии

Ваграмян Т.А.

Специалист по учебнометодической работе I категории.

Жирухин Д.А.

от ООО ПК "НПП СЭМ.М" Технический директор

Якимчук С.Н.

## ПРИЛОЖЕНИЕ №2

### Страница 1



#### АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы нижеподписавшиеся,

от РХТУ им. Д.И. Менделеева: Заведующий кафедрой инновационных материалов и защиты от коррозии, д.т.н., Ваграмян Т.А.; специалист по учебно-методической части I категории Жирухин Д.А.,

от ООО "Специальные покрытия": Генеральный директор, к.х.н. Щербаков А.И.,

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы на соискание ученой степени кандидата технических наук Жирухин Дениса Александровича на тему "Разработка процесса подготовки поверхности титана перед химическим нанесением металлических покрытий", разработанные на кафедре ИМиЗК РХТУ им. Д.И. Менделеева, внедрены в опытное производство на гальваническом участке ООО "Специальные покрытия". Прошли опробование растворы активации поверхности титана и низкотемпературного химического никелирования.

1. Раствор активации поверхности титана

Компонент	Концентрация, г/л
Молочная кислота (80 %)	50 — 150 мл/л
Бифторид калия	50 - 150
Нитрилотриметилентрифосфоновая	5 - 15
кислота	

2. I delbop knimi leekere mik	omp o o o o o o o o o o o o o o o o o o
Компонент	Концентрация, г/л
Карбонат никеля	10 - 15
Молочная кислота (80%)	40 мл/л
Натрий пропионат	25 - 30
Натрий гипофосфит	25 - 35
Нитрилотриметилентри-	5 - 25
фосфоновая кислота	
Паратолуолсульфамид	2 - 5

#### 2. Раствор химического никелирования

В результате опробования показано, что разработанные растворы позволяют получать качественные никель-фосфорные покрытия на поверхности титана, отличающиеся низкой пористостью, хорошей паяемостью и декоративным внешним видом. Использование разработок Жирухина Д.А. позволило увеличить производительность гальванического участка, сократить расход химикатов за счет значительного увеличения стабильности растворов химического никелирования и эффективности ванны активации титана.

Акт подписали: от РХТУ им. Д.И. Менделеева

от ООО "Специальные покрытия"

Генеральный директор

Заведующий кафедрой ИМиЗК

Ваграмян Т.А.

Менен \_ Щербаков А.И.

Специалист по учебно-методической части I категории

\_\_ Жирухин Д.А.

# ПРИЛОЖЕНИЕ №3

