

УДК 629.7.023

Д.В. Кравченко¹, И.А. Козлов¹, А.А. Никифоров¹

СПОСОБЫ ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ (обзор)

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-82-99

Представлен обзор современных научных публикаций в области способов подготовки поверхности алюминиевых сплавов для нанесения гальванических покрытий. Показано, что наиболее широко применяемыми способами подготовки являются: цинкатная обработка, высокопористое анодное оксидирование и иммерсионное никелирование. Приведен ряд комбинированных способов подготовки поверхности алюминиевых сплавов для нанесения гальванических покрытий. Рассмотрены способы непосредственного нанесения гальванических покрытий на алюминий и его сплавы без применения подслоя, как электролитическим, так и химическим методом.

Ключевые слова: алюминий и его сплавы, цинкатная обработка, иммерсионное никелирование, высокопористое анодирование, гипофосфитный подслоя, комбинированные способы подготовки, непосредственное меднение алюминия, непосредственное никелирование алюминия.

D.V. Kravchenko¹, I.A. Kozlov¹, A.A. Nikiforov¹

METHODS FOR PREPARING THE SURFACE OF ALUMINUM ALLOYS FOR ELECTROPLATING (review)

A review of modern scientific publications in the field of methods for preparing the surface of aluminum alloys for electroplating is presented. It is shown that the most widely used methods of preparation are: zinc treatment, high-porosity anodic oxidation and immersion nickel plating. A number of combined methods for preparing the surface of aluminum alloys for electroplating are given. Methods of direct application of electroplating coatings on aluminum and its alloys without the use of a sublayer, both by electrolytic and chemical methods, are considered.

Keywords: aluminum and its alloys, zinc treatment, immersion nickel, high-porosity anodizing, hypophosphite sublayer, combined preparation methods, direct copper plating of aluminum, direct nickel plating of aluminum.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

В настоящее время металлические сплавы остаются одним из основных конструкционных материалов для изделий, выпускаемых предприятиями различных отраслей промышленности. Повышение весовой эффективности изделий является актуальной задачей, которая решается применением в конструкции материалов пониженной плотности, таких как алюминиевые, магниевые и титановые сплавы [1]. В различных областях машиностроения широко применяются, в том числе, литейные алюминиевые сплавы благодаря сочетанию высокой удельной прочности, коррозионной стойкости, хорошей технологичности [2].

Вместе с тем в настоящее время разработка и внедрение сверхлегких высокопрочных сплавов является одной из важнейших задач. В первую очередь это алюминий-литиевые сплавы, которые в совокупности с внедрением перспективных технологий

соединения, включая сварку в твердой фазе, позволят существенно снизить массу конструкций, а следовательно, и расход топлива [3, 4]. Сплавы на основе алюминия целесообразно применять в поршнях двигателей ввиду их малой плотности [5].

В основу инновационной модернизации производства авиационной техники положено создание не только современных материалов, но и технологий их обработки и защиты от воздействия окружающей среды [6]. Возрастающее использование в машиностроении алюминиевых сплавов вызывает необходимость разработки способов их защиты от коррозии [7].

Одним из перспективных направлений является улучшение характеристик материалов за счет нанесения функциональных покрытий, придающих поверхностям деталей ряд ценных свойств, таких как увеличение коррозионной стойкости материала, повышение износостойкости, защита от механических повреждений, а также возможность локального ремонта изделий без демонтажа конструкции [8].

Нанесение гальванических покрытий на алюминий и его сплавы позволяет сочетать свойства основного металла и металла покрытия, в том числе для повышения коррозионной стойкости, микротвердости, износостойкости, обеспечения способности к пайке, для предотвращения коррозии при контакте алюминиевых деталей с деталями из других металлов (медь, сталь) при сборке узлов и агрегатов. При необходимости обеспечения соединения алюминия с резиной, алюминий электролитически латунируют. Широко применяется нанесение гальванических покрытий на алюминий для декоративных целей.

Непосредственное нанесение гальванических покрытий на алюминий и его сплавы затруднено из-за высокого электроотрицательного потенциала и высокой склонности алюминиевых сплавов к окислению [9], в результате чего при воздействии атмосферы на поверхности металла образуется оксидная пленка толщиной $\sim 0,02$ мкм [10], которая препятствует прочному сцеплению покрытия с основным металлом.

Химическая активация поверхности позволяет удалить оксидную пленку, однако даже кратковременное нахождение обрабатываемой поверхности на воздухе или в воде приводит к ее повторному окислению.

Вместе с тем высокий электроотрицательный потенциал алюминия при непосредственном нанесении гальванических покрытий приводит к одновременному подтравливанию подложки вследствие амфотерности и контактному осаждению других менее электроотрицательных металлов в виде рыхлой пленки с низкой прочностью сцепления.

После проведения подготовки по одному из приведенных далее способов следует нанесение гальванического покрытия на сформированный подслой.

Выделяют следующие способы подготовки.

1. Контактное осаждение металлов (Zn, Ni и др.), имеющих менее электроотрицательные потенциалы, чем алюминий и его сплавы:

- цинкатная обработка;
- иммерсионное никелирование;
- палладиевая активация.

2. Нанесение высокопористой анодно-оксидной пленки.

3. Формирование гипофосфитного подслоя.

4. Комбинированные способы подготовки поверхности.

5. Непосредственное нанесение гальванических покрытий на алюминий:

- электролитический способ;
- химический способ.

6. Электролитическое формирование реакционноспособного подслоя полиами-на/полиамида по ASTM B253-11.

Контактное осаждение металлов

Сущность способа состоит в одновременном удалении естественной оксидной пленки, сформированной на поверхности алюминиевого сплава, и контактном осаждении менее электроотрицательного металла в одном и том же растворе (без переноса из одной ванны в другую) [9, 11], после чего на полученный подслоя осаждают гальванические покрытия.

Цинкатная обработка

Наиболее часто в гальванотехнике [12–14] применяется цинкатная обработка, в результате которой ионы цинка контактно осаждаются на поверхность алюминиевого сплава.

Компания Kodak разработала и запатентовала раствор для цинкатной обработки в 1927 г., он состоял из гидроксида натрия и хлорида цинка. В общем виде базовые составы для проведения цинкатной обработки содержат ионы цинка и щелочь, например: ZnO (от 40 до 100 г/л) и NaOH (от 400 до 500 г/л) или более разбавленный раствор: ZnO (от 5 до 20 г/л) и NaOH (от 50 до 120 г/л).

Современные составы для цинкатной обработки модифицированы по составу и упоминаются в научно-технической литературе под аббревиатурой MAZ (Modified Alloy Zincate) и, как правило, содержат комплексообразователь (тарtrat калия-натрия), ионы Ni, Cu, Fe и нитрат-ионы, что способствует формированию более тонкого мелкозернистого подслоя [15–19]. В патентах [18, 20] приводится ряд модифицированных составов цинкатной обработки.

В работе [21] описан способ добавления хлорида железа (III) в комплексе с тартратом калия-натрия. Показано, что один только тартрат не влияет на процесс формирования цинкатного подслоя, хотя его присутствие в качестве комплексообразователя удерживает Fe^{3+} в растворе. Обнаружено также, что соединение $FeCl_3$ уменьшает размер кристаллов Zn по мере их роста, образуя более мелкокристаллическое покрытие [15].

Так, для цинкатной обработки алюминиевых сплавов марок 7075 [12], AlMg2 [22] и 1050 [23] применяют щелочные растворы, содержащие NaOH (400 г/л), $ZnSO_4$ (120 г/л) и $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (6 г/л), при продолжительности выдержки – до 1 мин. На рис. 1 показана морфология поверхности образца из сплава марки AlMg2 после нанесения химического никель-фосфорного покрытия в течение 1 ч.

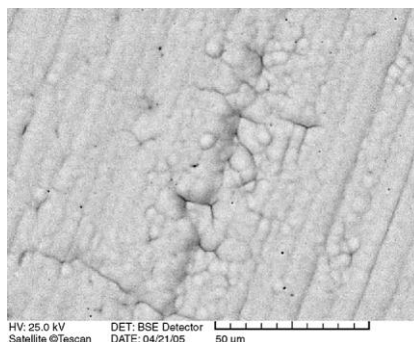


Рис. 1. Микроструктура (СЭМ) химического никель-фосфорного покрытия, полученного после нанесения цинкатного подслоя на образец из сплава марки AlMg2

Разработаны также растворы для цинкатной обработки, содержащие ионы цинка, меди и никеля. Эти типы растворов часто содержат цианиды [24], хотя в настоящее время разработаны бесцианистые составы, хорошо зарекомендовавшие себя на практике [18, 20]. По сути цинкатная обработка в данном случае приводит к получению

«белой» латуни, содержащей $\sim(15-20)$ % (по массе) меди [17]. Такой подслоем обеспечивает высокую адгезию при нанесении гальванических покрытий на широкий ассортимент алюминиевых сплавов.

В работах [25–27] в качестве подслоя для нанесения химического никель-фосфорного покрытия и последующего золочения алюминиевого сплава марки 6061 (состав, % (по массе): (0,4–0,8) Si; 0,7 Fe; (0,15–0,4) Cu; 0,15 Mn; (0,8–1,2) Mg; (0,04–0,35) Cr; 0,25 Zn; 0,15 Ti) рекомендуется применение раствора, содержащего $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (30 г/л), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (40 г/л), NaOH (106 г/л), KCN (10 г/л), $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (40 г/л), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5 г/л) и FeCl_3 (2 г/л), при времени выдержки 1 мин.

Для улучшения структуры, снижения пористости, повышения адгезии контактного цинкового покрытия рекомендуется проведение двукратной цинкатной обработки с промежуточным снятием предыдущего цинкатного слоя в азотной кислоте [15, 23, 27–29]. Двукратную цинкатную обработку рекомендуется применять, чтобы обеспечить полное удаление оксидной пленки на всем профиле обрабатываемой детали, что приводит к формированию более компактного цинкового подслоя. Морфология поверхности образца из сплава марки 3105 h24 показана на рис. 2.

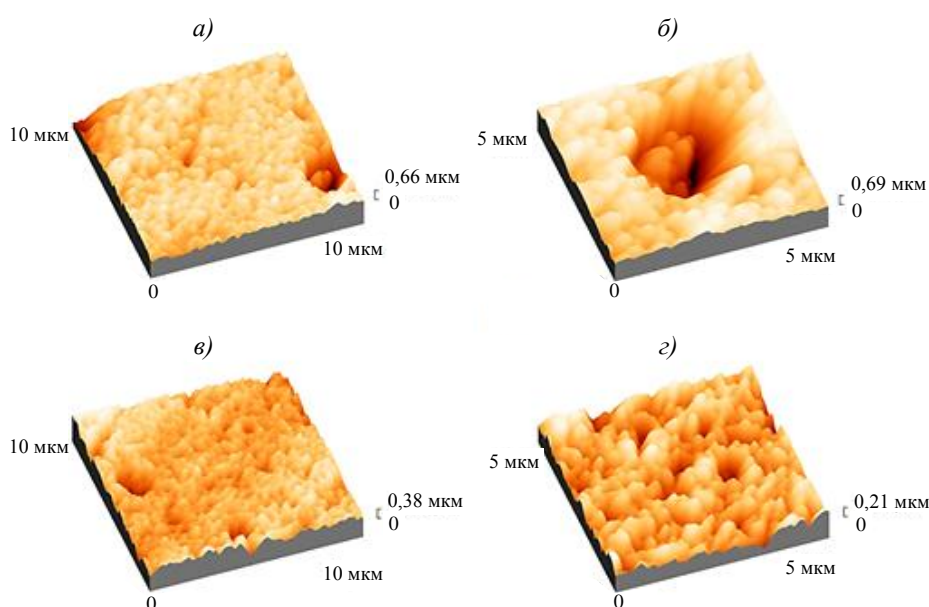


Рис. 2. Микроструктуры (АСМ) поверхности алюминиевого сплава марки 3105 h24 после предварительной однократной (а, б) и двукратной (в, г) цинкатной обработки образцов [15]

В работе [10] сделан вывод об увеличении адгезии и коррозионной устойчивости химического никель-фосфорного покрытия, полученного на алюминиевом сплаве марки 3105 h24 (состав, % (по массе): 0,6 Si; 0,7 Fe; 0,3 Cu; (0,3–0,8) Mn; (0,2–0,8) Mg; 0,2 Cr; 0,4 Zn), при проведении двукратной цинкатной обработки, по-видимому, за счет увеличения количества центров образования зародышей на поверхности подложки.

В работе [22] описан способ электролитического получения цинкатного подслоя. Детали из алюминиевых сплавов после подготовительных операций помещают в течение от 1 до 2 мин в электролит, содержащий: $\text{Zn}(\text{BF}_4)_2$ (от 180 до 250 г/л), NH_4F (от 25 до 30 г/л) и солодковый корень (от 0,5 до 1,0 г/л). В результате обработки образуется цинкатная пленка толщиной до 0,2 мкм, которую в случае необходимости можно удалить в том же электролите в течение от 8 до 10 с при анодной плотности тока от 5 до 8 $\text{A}/\text{дм}^2$.

Способы получения цинкатного подслоя электролитическим методом, описанные в работе [19], заключаются в катодной обработке деталей из алюминиевых сплавов в электролите, содержащем: ZnCl_2 (0,5 г/л), NaCN (0,5 г/л) и NaOH (10,6 г/л), при катодной плотности тока $0,55 \text{ А/дм}^2$ в течение 20 с (способ Вогта) или в электролите, содержащем: ZnCl_2 (2,5 г/л), KCN (1,25 г/л), NaOH (25 г/л) и NH_4OH (7,1 мл/л), при напряжении на ванне 3 В с продолжительностью обработки от 3 до 4 с (способ Ора). При этом после извлечения образца из ванны цинкатное покрытие должно иметь бронзовый цвет, черно-синий цвет покрытия косвенно указывает на чрезмерно завышенную толщину сформированного цинкатного подслоя.

После проведения цинкатной обработки загрузку деталей в гальваническую ванну желательно проводить «под током», поскольку слой контактного цинка имеет незначительную толщину и легко растворяется как в кислых, так и в щелочных электролитах [9, 11, 17].

Адгезия гальванических покрытий (например, химического никель-фосфорного покрытия) к алюминию может быть улучшена низкотемпературной термической обработкой – до $190 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч [25, 30].

Дополнительным преимуществом этого способа подготовки поверхности можно считать способность цинка диффундировать в подложку из алюминия и его сплавов [9, 11], что приводит к улучшению адгезии гальванических покрытий с течением времени.

Иммерсионное никелирование

В работе [12] применен раствор для предварительной обработки сплава марки 7075 (состав, % (по массе): (0,06–0,2) Cr; 0,1 Cu; 0,4 Fe; 0,35 Si; (0,01–0,06) Ti; (4–5) Zn; (0,08–0,2) Zr; (1–1,8) Mg; (0,2–0,7) Mn), в работе [22] для сплава марки AlMg2 (состав, % (по массе): (0,2–0,6) Mn; 0,05 Cr; 0,4 Si; 0,4 Fe; 0,1 Cu; 0,1 Ti; 0,2 Zn; (1,8–2,6) Mg), содержащий $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (28 г/л), HF 40 % (90 г/л) и H_3BO_3 (40 г/л), при продолжительности выдержки до 1 мин, с последующей обработкой в растворе, содержащем NaH_2PO_2 (90 г/л), $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (40 г/л) и NH_4Cl (50 г/л), при выдержке в течение 1 мин. На рис. 3 показана морфология поверхности образца из сплава марки AlMg2 после нанесения химического никель-фосфорного покрытия в течение 1 ч.

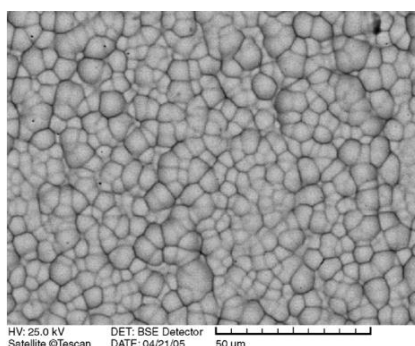


Рис. 3. Микроструктура (СЭМ) химического никель-фосфорного покрытия, полученного после нанесения иммерсионного никелевого подслоя на образец из сплава марки AlMg2

В ГОСТ 9.305–84 [31] приведен аналогичный по составу раствор, его рекомендуется применять перед нанесением хромовых покрытий на детали из алюминиевых сплавов. Раствор прост в эксплуатации и обеспечивает значительную адгезию к подложке.

В работе [29] приводится технология (табл. 1) одно- и двукратного получения подслоя иммерсионного никеля в качестве альтернативы цинкату подслою. Полученные данные позволили сделать вывод о влиянии технологии нанесения подслоя на коррозионную стойкость образцов из чистого алюминия после нанесения химического никель-фосфорного покрытия.

Таблица 1

Составы растворов и режимы предварительной подготовки поверхности для нанесения химического никель-фосфорного покрытия на чистый алюминий

Способ подготовки поверхности	рН среды	Состав раствора	Температура, °С	Продолжительность выдержки, мин
Активация	–	NH_4OH (250 мл/л), $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (6 г/л)	Комнатная	1
Иммерсионное никелирование (ванна № 1)	10–11	$\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (6 г/л), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (2 г/л), молочная кислота (10 мл/л), триэтанолламин (10 мл/л)	Комнатная	1
Иммерсионное никелирование (ванна № 2)	9,0–9,5	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (13 г/л), $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (30 г/л), $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (40 г/л), NH_4Cl (30 г/л)	40	3
Химическое никелирование	5,0	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (27 г/л), $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (30 г/л), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (20 г/л), $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (1,2 г/л), молочная кислота (30 мл/л), пропионовая кислота (3,7 мл/л), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (5 мг/л), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (5 мг/л)	91 ± 1	50

На рис. 4 представлена морфология поверхности образцов из чистого алюминия после нанесения химического никель-фосфорного покрытия. Показано, что образец без подслоя (рис. 4, а) имеет более грубую структуру осадка по сравнению с образцами, представленными на рис. 4, б, в. Отмечено, что покрытие, полученное на образце, показанном на рис. 4, в, более гладкое и имеет наименьший размер зерен. Таким образом, авторы работы [29] делают вывод о том, что природа подслоя влияет на структуру получаемого химического никель-фосфорного покрытия.

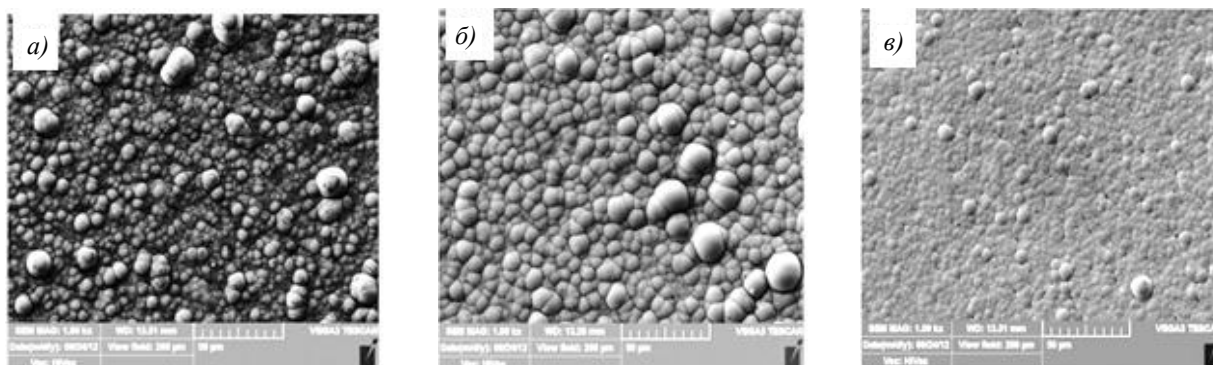


Рис. 4. Микроструктуры (СЭМ) химического никель-фосфорного покрытия на поверхности образцов из чистого алюминия при прямом нанесении на подложку без формирования подслоя (а) и после предварительной обработки в ваннах № 1 (б) и № 2 (в)

На рис. 5 показана морфология поверхности образцов из чистого алюминия после нанесения химического никель-фосфорного покрытия с комбинированной обработкой в ваннах № 1+№ 2 (рис. 5, а) и двукратной обработкой в ванне № 2 (рис. 5, б). В первом и втором случае первичный подслоя иммерсионного никеля удаляли в азотной кислоте (по аналогии с двукратной цинкатной обработкой).

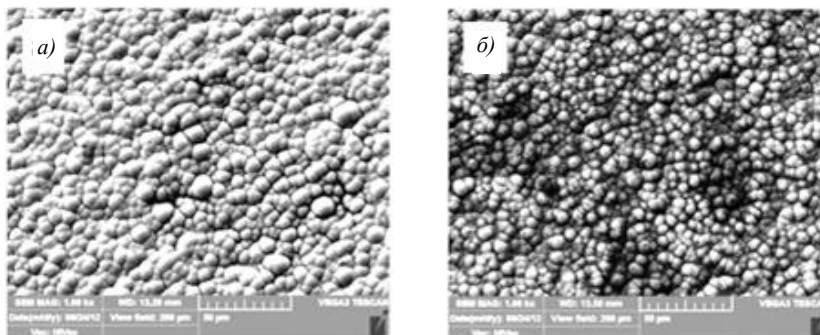


Рис. 5. Микроструктуры (СЭМ) химического никель-фосфорного покрытия на поверхности образцов из чистого алюминия после предварительной обработки в ваннах № 1 + № 2 (а) и после двукратной предварительной обработки в ванне № 2 (б)

В работе [29] показано, что комбинированная и двукратная обработка образцов обеспечивает более плотную и гладкую морфологию поверхности с меньшей пористостью. Результаты коррозионных испытаний показали, что меньшая пористость и более высокое содержание фосфора в покрытии образцов, представленных на рис. 5, по сравнению с образцами на рис. 4, обеспечивает лучшую коррозионную стойкость химического никель-фосфорного покрытия.

Палладиевая активация

В работе [12] для проведения предварительной обработки сплава марки 7075 рекомендуется применять раствор сенсибилизации, содержащий 10 г/л SnCl_2 и 40 мл/л HCl в течение до 2 мин с последующей палладиевой активацией в растворе, содержащем 1 г/л PdCl_2 и 10 мл/л HCl , в течение 30 с.

Нанесение высокопористой анодно-оксидной пленки

Сущность способа заключается в формировании высокопористой анодно-оксидной пленки (Anodic Aluminum Oxide – ААО), на которую впоследствии осаждают электролитическое гальваническое покрытие.

По данным авторов работы [19] никель, медь, кадмий и серебро можно электролитически наносить непосредственно на сформированную ААО-пленку из электролитов, рН которых близок к нейтральному. При необходимости использования сильно-кислых или сильнощелочных электролитов для нанесения гальванических покрытий рекомендуется предварительно нанести электролитический подслоя из пирофосфатного электролита меднения.

Поскольку оксидная пленка на алюминии неэлектропроводна, электролитические покрытия первоначально осаждаются только внутри пор, а потом по мере зарастания пор покрытие разрастается по поверхности и, смыкаясь, образует сплошное мало-пористое покрытие [9].

Для формирования ААО-пленки на сплавах марок 5251 (Al–2 % (по массе) Mg) и 7010 (состав, % (по массе): 6,2 Zn; 2,5 Mg; 1,7 Cu; 0,14 Zr) авторы работы [32] анодировали образцы в 10 %-ной фосфорной кислоте при температуре 24 °С и напряжении от

10 до 90 В. Морфология образцов из сплава марки 5251 после анодирования при напряжении 60 В показана на рис. 6.

В работе [33] для деформируемых алюминиевых сплавов рекомендован электролит анодирования, содержащий H_2SO_4 (150 г/л), H_3PO_4 (от 250 до 275 г/л) и $NH_4F \cdot HF$ (от 13 до 15 г/л). Формирование ААО-пленки проводится в течение 5 мин при анодной плотности тока 3 А/дм² и напряжении до 18 В. Показано, что адгезия никелевого и медного покрытий после предложенной обработки алюминия и его сплавов составляет не менее 26–30 Н/мм². Морфология образцов после анодирования показана на рис. 7.

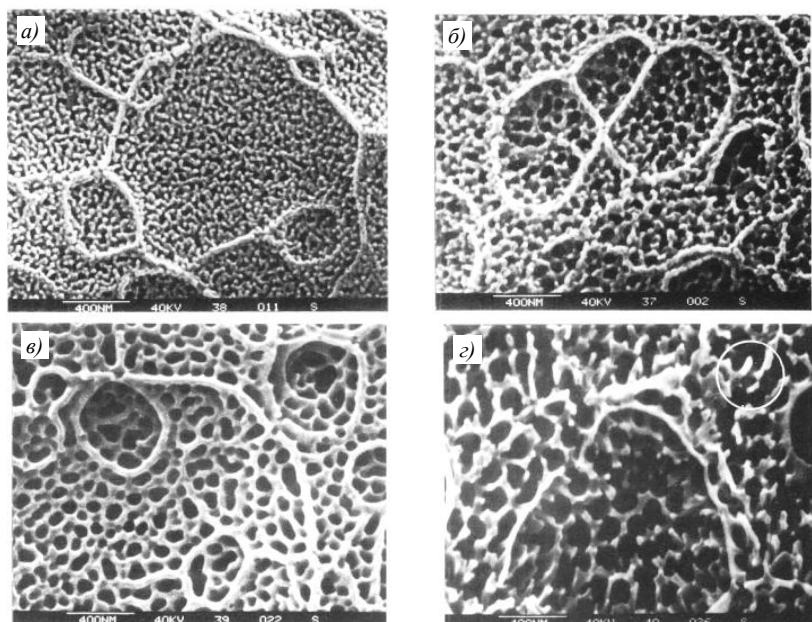


Рис. 6. Микроструктуры (СЭМ) образцов из сплава марки 5251, анодированного при напряжении 60 В в течение 1 (а), 5 (б), 10 (в) и 15 мин (г) в 10 %-ной H_3PO_4 при температуре 24 °С

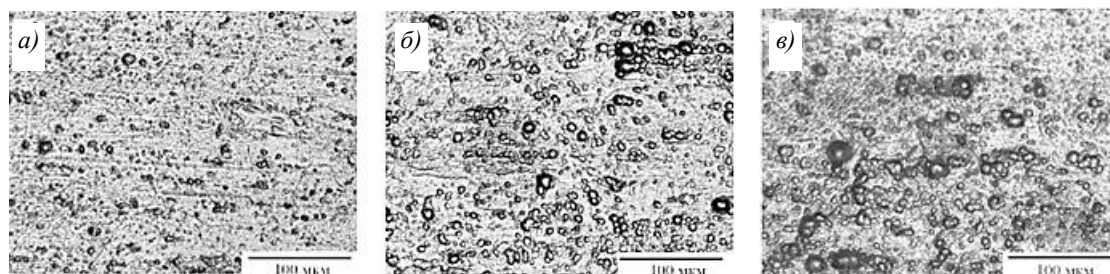


Рис. 7. Морфология микроструктуры анодных оксидных пленок на образцах из деформируемых алюминиевых сплавов, полученных в фоновом электролите 150 г/л H_2SO_4 + 15 г/л $NH_4F \cdot HF$ при содержании H_3PO_4 в фоновом электролите 150 (а), 250 (б) и 350 г/л (в)

В работе [33] также показано, что увеличение концентрации ортофосфорной кислоты благоприятным образом сказывается на поверхностной микроструктуре анодной оксидной пленки: увеличивается не только количество пор, но и их диаметр (рис. 7), а расположение при этом имеет равномерный характер. При дальнейшем увеличении концентрации H_3PO_4 более 250 г/л поры начинают образовывать отдельные конгломераты, расположенные в хаотичном порядке.

По мнению авторов, предложенный способ подготовки отличается универсальностью, поскольку подходит для обработки различных марок алюминиевых сплавов, и может быть внедрен в технологическую цепочку современных автоматических гальванических линий.

Для формирования ААО-пленки на сплаве марки L165 (состав, % (по массе): 4,4 Cu; 0,5 Mg; 0,8 Si; 0,8 Mn) в работе [34] предложено проводить анодирование в 10 %-ной фосфорной кислоте при температуре 23 ± 3 °С в течение 20 мин при напряжении 10 В либо в 10 %-ной серной кислоте в течение 20 мин при плотности тока 4 А/дм^2 и температуре -5 °С с последующей выдержкой в 10 %-ной фосфорной кислоте при температуре 60 °С в течение 1 мин.

После формирования анодной пленки электролитически осаждают никель из сернокислых электролитов (электролит Уотта) и/или медь из пиррофосфатных электролитов [9, 11, 35].

В работе [36] после анодирования сплава марки 3004 (состав, % (по массе): 1,4 Mg; 0,97 Mn; 0,65 Fe; 0,10 Si; 0,09 Cu) в растворе, содержащем H_2SO_4 (165 г/л) и алюминий (2 г/л), при постоянном напряжении 16 В и температуре $17 \pm 0,1$ °С в течение 40 мин проводили электролитическое никелирование в условиях переменного тока из электролита, содержащего $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (37 г/л), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (22 г/л), H_3BO_3 (26 г/л) и $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ (65 г/л), с последующим нанесением химического никель-фосфорного покрытия из раствора Slotonip 70A (производство Schlotter Company).

Для изучения влияния подслоя на размер кристаллов химического никель-фосфорного покрытия в работе [36] получены микроструктуры поверхности образцов из сплава марки 3004 с подслоем из ААО-пленки и цинкатным подслоем (рис. 8).

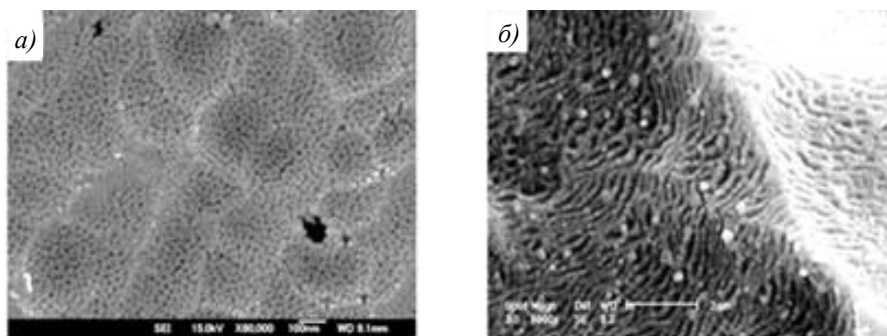


Рис. 8. Микроструктуры (СЭМ) образцов из сплава марки 3004, показывающие морфологию поверхности ААО-пленки (а) и цинкатного подслоя (б)

На рис. 8, а показана пористая структура подслоя из ААО-пленки, диаметр поры в подслое составляет ~ 20 нм. На рис. 8, б представлена морфология поверхности цинкатного подслоя – в данном случае морфология грубее, чем у подслоя из ААО-пленки, и состоит из пор овальной формы диаметром ~ 1 мкм. Полученные данные позволили сделать вывод о том, что наличие однородной сетки нанопор в ААО-пленке обеспечивает эффективные места для зародышеобразования и осаждения химического никель-фосфорного покрытия. Отмечено, что толщина подслоя ААО-пленки больше, чем толщина подслоя, полученного после двукратной цинкатной обработки в растворе, содержащем NaOH (120 г/л), ZnO (100 г/л), FeCl_3 (2 г/л) и специальные добавки (4–5 г/л).

Основной особенностью микроструктур, приведенных на рис. 9, является разница в размере зерен химического никель-фосфорного покрытия, нанесенного на образцы из сплава марки 3004. Средний размер зерен такого покрытия на поверхности алюминия без подслоя (рис. 9, а) составляет ~ 3 мкм, с цинкатным подслоем (рис. 9, б) – более 6 мкм, использование подслоя из ААО-пленки позволило получить мелкозернистую структуру (размер зерна – менее 3 мкм) с плотной морфологией (рис. 9, в).

Вместе с тем показано, что шероховатость химического никель-фосфорного покрытия, полученного на подслое из ААО-пленки, больше ($R_a = 0,107$ нм), чем на цинкатном подслое ($R_a = 0,019$ нм).

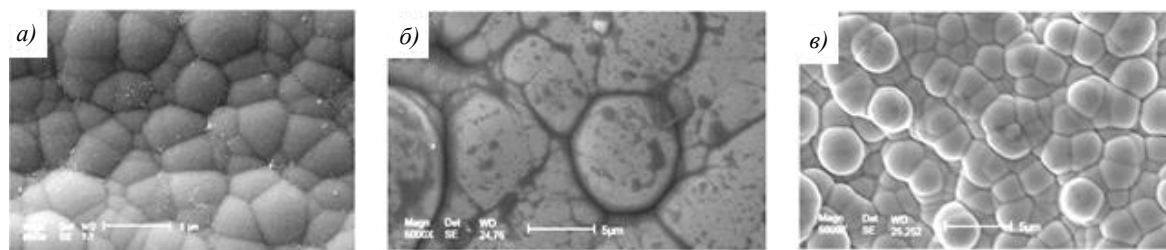


Рис. 9. Микроструктуры (СЭМ) химического никель-фосфорного покрытия на образцах из сплава марки 3004 без подслоя (а), с цинкатым подслоем (б) и с подслоем из ААО-пленки (в)

Авторы работы [36] приводят микроструктуры, иллюстрирующие адгезию химического никель-фосфорного покрытия к подложке из алюминиевого сплава методом изгиба по ASTM B571.

На рис. 10 показано, что на образцах из сплава марки 3004 с химическим никель-фосфорным покрытием имеются трещины, перпендикулярные направлению приложенного растягивающего напряжения, однако в области изгиба образца с ААО-пленкой (рис. 10, в) трещины гораздо тоньше, чем у других образцов (рис. 10, а, б), расположены плотнее и не являются непрерывными. По-видимому, в образцах с подслоем из ААО-пленки напряжения распределяются по большому количеству нанопор, вследствие чего можно сделать вывод о низкой концентрации напряжений на границе раздела «подслой–покрытие».

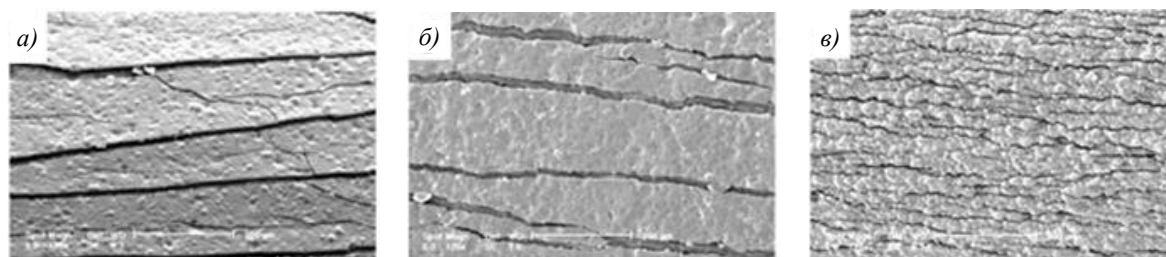


Рис. 10. Микроструктуры (СЭМ) поверхности химического никель-фосфорного покрытия на образцах из сплава марки 3004 после испытания на изгиб без подслоя (а), с цинкатым подслоем (б) и с подслоем из ААО-пленки (в)

Для количественной оценки адгезии в работе [36] использован термин «плотность трещин» в качестве критерия и сделан вывод, что с увеличением плотности трещин адгезия покрытия к алюминиевой подложке растет. Таким образом, авторами рассчитаны значения плотности трещин, которые составили: 48,4 – для подслоя из ААО-пленки; 12,1 – для цинкатым подслоя; 8,1 – для химического никель-фосфорного покрытия, нанесенного без подслоя на алюминиевый сплав марки 3004.

Из приведенных результатов следует, что адгезионная прочность химического никель-фосфорного покрытия к алюминию значительно улучшается за счет применения подслоя из ААО-пленки.

Формирование гипофосфитного подслоя

В результате обработки поверхности происходит адсорбция молекулярного подслоя гипофосфита, который защищает поверхность алюминиевого сплава от последующего окисления.

В работах [12] и [22] для предварительной обработки соответственно сплавов марок 7075 и AlMg2 применяют раствор, содержащий NaH_2PO_2 (30 г/л), 80 %-ную молочную кислоту (20 мл/л), при pH = 4,5 и температуре 80 °C в течение 5 мин. На рис. 11 показана морфология поверхности образца из сплава марки AlMg2 после нанесения химического никель-фосфорного покрытия.

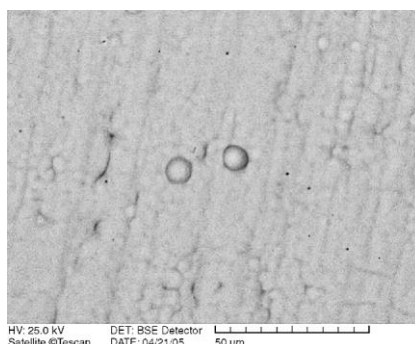


Рис. 11. Микроструктура (СЭМ) химического никель-фосфорного покрытия, полученного после формирования гипофосфитного подслоя на образце из сплава марки AlMg2

По данным авторов работы [12] коэффициент трения финишного химического никель-боридного покрытия на образцах из сплава марки 7075 изменяется в зависимости от способа предварительной подготовки поверхности. Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что гипофосфитный подслоя обеспечивает наименьший коэффициент трения химического никель-боридного покрытия.

Таблица 2

Коэффициент трения химического никель-боридного покрытия сразу после нанесения и проведения термообработки

Способ подготовки поверхности	Коэффициент трения	
	после нанесения покрытия	после термообработки
Иммерсионное никелирование	0,177	–
Цинкатная обработка	0,172	–
Иммерсионное никелирование с последующей обработкой в гипофосфитном растворе	0,167	0,143
Палладиевая активация	0,089	0,015
Формирование гипофосфитного слоя	0,079	0,009

В работе [22] приведены данные по влиянию способа подготовки поверхности образцов из сплава марки AlMg2 на скорость осаждения химического никель-фосфорного покрытия. Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что гипофосфитный подслоя обеспечивает наибольшую толщину химического никель-фосфорного покрытия по сравнению с другими способами подготовки поверхности, по-видимому, за счет более интенсивного инициирования процесса восстановления ионов никеля.

Таблица 3

Толщина химического никель-фосфорного покрытия, полученного на образцах, обработанных с применением различных способов предварительной подготовки поверхности

Способ подготовки	Расчетная толщина покрытия, мкм, полученная при осаждении в течение ($\tau_{\text{осажд}}$)		Толщина покрытия*, мкм, измеренная при $\tau_{\text{осажд}} = 1$ ч
	30 мин	1 ч	
Без подготовки	8,8	17,7	13,5
Цинкатная обработка	6,4	11,9	9,2
Иммерсионное никелирование	6,3	12,1	9,4
Формирование гипофосфитного слоя	8,6	17,5	17,2

* Измерение толщины покрытия проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа.

Таким образом, выбор способа подготовки поверхности перед нанесением гальванических покрытий определяет структуру и свойства покрытия, а также время иницирования и скорость осаждения покрытия.

Комбинированные способы подготовки

В работе [37] для подготовки поверхности алюминиевой проволоки применяют травление в растворе, содержащем 40 г/л NH_4HF_2 при температуре 60 °С, затем контактное осаждение цинк-никелевого подслоя в растворе, содержащем 40 г/л NH_4HF_2 , 120 г/л NiCl_2 и 120 г/л ZnSO_4 , с последующим меднением из пирофосфатного электролита и оловянированием из сернокислых электролитов.

В работах [22, 38] приведены данные по нанесению нанокристаллического химического никель-фосфорного покрытия на алюминиевые образцы из сплава марки АА1100.

Схема процесса нанесения химического никель-фосфорного покрытия на образец из алюминиевого сплава представлена на рис. 12:

- анодная обработка алюминиевого сплава в 10 %-ном растворе серной кислоты при плотности тока 0,8 А/дм² и температуре 20±1 °С в течение 30 мин (с охлаждением и перемешиванием);
- сенсбилизация в растворе, содержащем 10 г/л SnCl_2 + 40 мл/л HCl , в течение 2 мин при температуре 30 °С;
- палладиевая активация в растворе, содержащем 1 г/л PdCl_2 + 10 мл/л HCl , в течение 30 с при температуре 30 °С;
- химическое никелирование в растворе, содержащем 42 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 21 г/л $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и 11 г/л $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$, при температуре 80 °С (рН = 4,0).

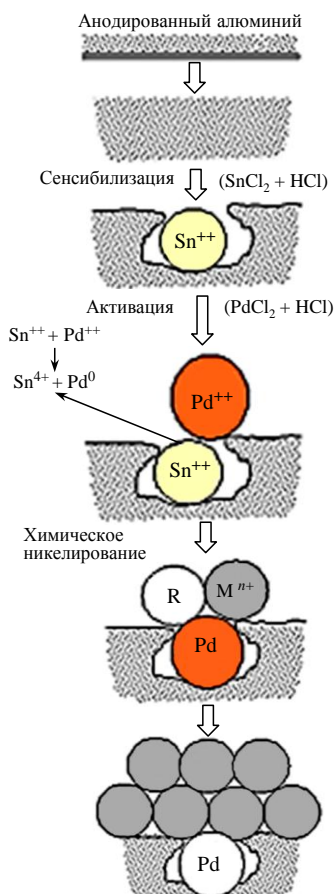


Рис. 12. Схема процесса анодирования с последующей палладиевой активацией

В работе [39] описано применение комбинированной подготовки для осаждения химического никель-фосфорного покрытия на алюминиевый сплав марки АА1050 (состав, % (по массе): 0,29 Fe; 0,15 Si; 0,02 Ti; 0,02 Zn; 0,01 Mg; 0,01 Ni), которая состоит из получения подслоя из ААО-пленки с последующей активацией в растворе, содержащем ионы никеля, цинка, кадмия или палладия. Более подробно в работе [39] рассмотрено преимущество использования фторида никеля в качестве поверхностного активатора для осаждения химического никель-фосфорного покрытия из раствора, содержащего 27 г/л $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 22 г/л $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 27 г/л молочной кислоты, 2,2 г/л пропионовой кислоты и 1 мг/л тиомочевины.

Для предварительной подготовки поверхности образцов (рис. 13, а) проводили электрополирование, которое позволило почти полностью удалить поверхностные дефекты в виде линий проката, мелких царапин, снизить среднюю шероховатость с $R_a = 411 \pm 14$ нм до $R_a = 60 \pm 5$ нм и получить гладкую и чистую поверхность (рис. 13, б). Анодирование электрополированных образцов проводили в 2 М растворе серной кислоты при постоянном напряжении 15 В и температуре 20 ± 2 °С в течение 300 с, что привело к получению подслоя из ААО-пленки (рис. 13, в). Далее образцы активировали погружением в раствор, содержащий 5 г/л $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ при температуре 30 ± 1 °С и $\text{pH} = 6 \pm 0,2$ в течение 60, 120 и 240 с, что привело к постепенному снижению пористости подслоя из ААО-пленки. Отмечено, что выдержка образцов в течение 240 с в растворе активации приводит к почти полному (~99 %) закрытию пор. Морфология образцов из сплава марки АА1050 после анодирования и активации показана на рис. 13, в–е.

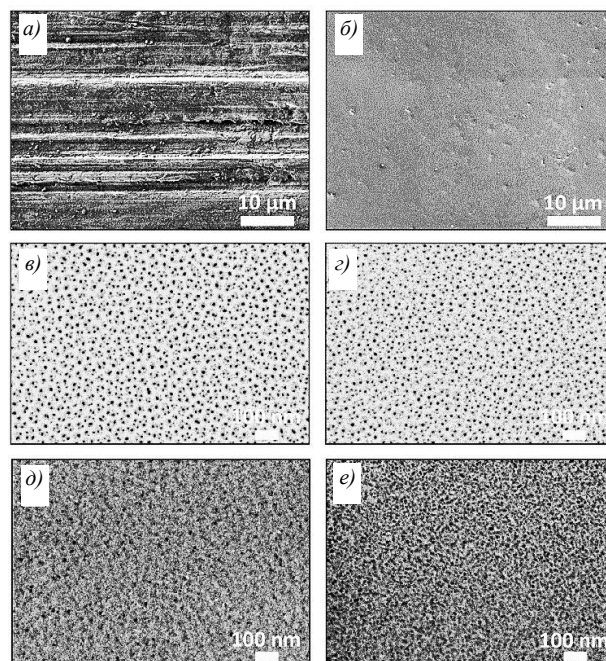


Рис. 13. Микроструктуры (СЭМ) поверхности образцов из сплава марки АА1050 до (а) и после электрополирования (б), после анодирования (в) и анодирования с последующей активацией в растворе фторида никеля в течение 60 (з), 120 (д) и 240 с (е)

Показано, что обработка в растворе фторида никеля $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ уменьшила микропористость подслоя из ААО-пленки и, как следствие, улучшила качество никелевого покрытия.

Данные по количественному определению адгезии химического никель-фосфорного покрытия к подложке из сплава марки АА1050 методом Scratch-тестирования

представлены на рис. 14. Адгезия химического никель-фосфорного покрытия с подслоем из ААО-пленки, активированным в растворе $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, выше по сравнению с тем же покрытием, нанесенным на подслое из ААО-пленки без активации.

Scratch-тестирование проводили с использованием испытательной системы Teer Coatings ST-3001 с нагрузками от 1 до 30 Н. После тестирования проводили исследования поверхности полученных борозд для определения критической нагрузки (L_c), определяемой как сила, вызывающая растрескивание покрытия при постепенном увеличении ширины следа борозды.

Значение нагрузки L_c на подложке без предварительной обработки составило 6,1 Н (рис. 14, а), для химического никель-фосфорного покрытия с подслоем из ААО-пленки без активации 6,9 Н (рис. 14, б), с подслоем из ААО-пленки с активацией 9,6 Н (рис. 14, в).

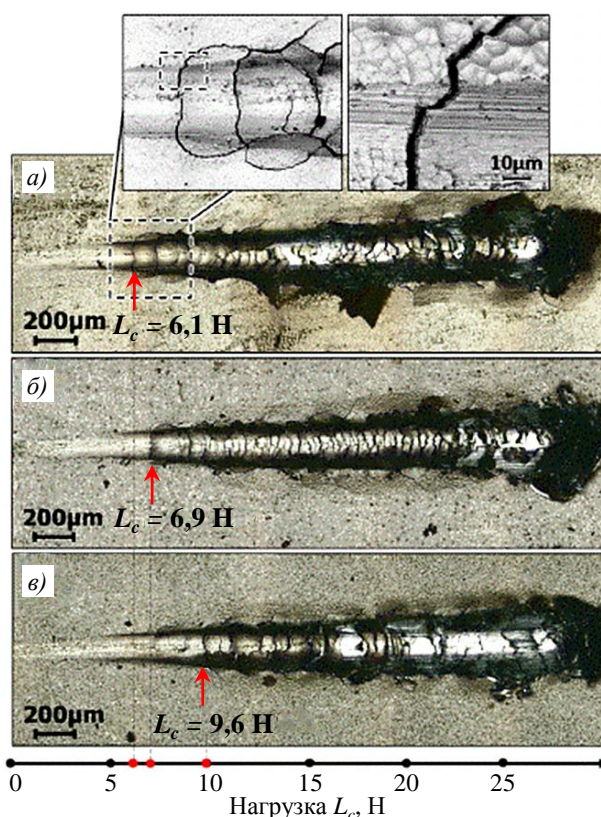


Рис. 14. Изображения, полученные с использованием конфокального лазерного микроскопа, после испытания образцов из сплава марки АА1050 с химическим никель-фосфорным покрытием без предварительной обработки (а), с подслоем из ААО-пленки без активации (б) и с активацией (в)

Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что подготовка поверхности по схеме анодирование с последующей активацией в растворе $\text{NiF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ улучшила адгезию химического никель-фосфорного покрытия к подложке.

Непосредственное нанесение гальванических покрытий на алюминий

Существует ряд электролитов, позволяющих наносить гальванические покрытия непосредственно на алюминий без подслоя.

В работах [9, 11, 40] показано, что для непосредственного нанесения металлических покрытий на алюминий необходимо выполнение ряда условий:

– состав электролита должен обеспечивать поддержание алюминия в активном состоянии – таким образом естественная оксидная пленка должна либо частично растворяться, либо быть проницаемой для ионов осаждаемого металла, что достигается введением в состав электролита фторида натрия NaF с концентрацией до 2,5 г/л;

– контактный обмен между алюминием и ионами металла, находящимися в электролите, должен быть подавлен, для чего в состав электролита вводятся добавки, сдвигающие потенциал алюминия в электроположительную сторону, например персульфат калия $K_2S_2O_8$ – до 3 г/л.

В работе [37] упоминается возможность непосредственного нанесения медного покрытия на чистый алюминий из электролитов на основе комплекса 0,745 М тетраэтиленпентамина меди $Cu(NO_3)_2$; 0,79 М тетраэтиленпентамина (ТЕРА); 0,19 М раствора NH_4NO_3 , при pH = 7,8 как в режиме постоянного тока (рис. 15), так и в импульсном режиме (рис. 16) [41], а также непосредственное никелирование из фторборатных или сульфаматных электролитов.

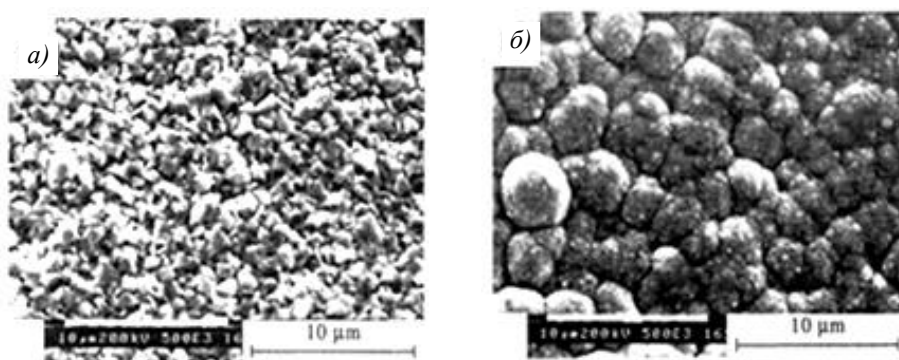


Рис. 15. Микроструктуры (СЭМ) медных покрытий на алюминии, полученных с использованием постоянного тока. Площадь электрода $4,5 \text{ см}^2$, толщина покрытия 5 мкм при плотности тока 1 (а) и 6 А/дм^2 (б)

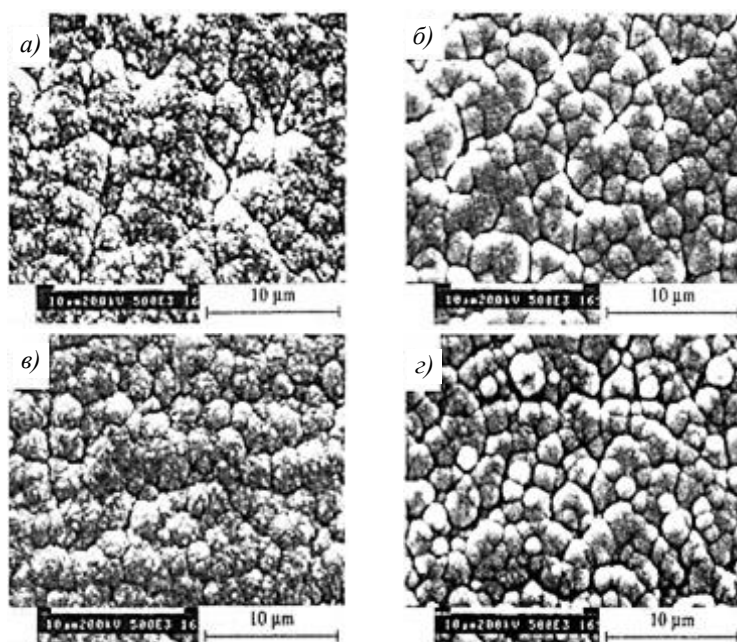


Рис. 16. Микроструктуры (СЭМ) медных покрытий на алюминии, полученных с использованием импульсного режима. Площадь электрода $4,5 \text{ см}^2$, толщина покрытия 5 мкм при продолжительности импульса токовой нагрузки 2 мс и в состоянии покоя 10 мс с максимальной плотностью тока 8 (а), 10 (б), 20 (в) и 40 А/дм^2 (г)

В работе [11] приведены растворы для непосредственного нанесения никелевого покрытия на алюминиевые сплавы:

– электролитическим способом – содержащий $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (от 180 до 230 г/л), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (от 40 до 60 г/л), H_3BO_3 (от 23 до 28 г/л), NaF (от 1,5 до 2,5 г/л) и $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (от 1 до 3 г/л), при температуре от 40 до 50 °С и катодной плотности тока от 1 до 2 А/дм².

– химическим способом – содержащий $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (от 22 до 25 г/л), $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (от 32 до 38 г/л), NH_4Cl (от 45 до 55 г/л), 25 %-ный раствор NH_4OH (от 45 до 55 мл/л), $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (от 75 до 85 г/л) и NaNO_2 (от 0,02 до 0,1 г/л), при температуре от 96 до 98 °С и рН от 8 до 9.

После нанесения рекомендуется проводить термообработку для улучшения адгезии покрытия с подложкой.

Электролитическое формирование реакционноспособного подслоя полиамина/полиамида по ASTM B253-11

Способ обработки, приведенный в стандарте ASTM B253-11 [42], заключается в электролитическом формировании реакционноспособного подслоя полиамина/полиамида на поверхности образцов из алюминиевых сплавов.

Детали подключают к источнику тока в качестве катода или анода и выдерживают в запатентованном растворе полиамина/полиамида в течение времени, достаточного для нанесения реактивного слоя. Как анодное, так и катодное осаждение следует проводить при температуре окружающей среды при плотности тока от 1,60 до 1,72 А/дм².

Поверхность образцов, обработанных на аноде, менее реакционноспособна, но обладает большей адгезией подслоя к основе. На образцах, обработанных на катоде, получается более блестящий подслоя.

После обработки образцы нейтрализуют в растворе карбоната натрия или аммиака, тщательно промывают и помещают в ванну для автокаталитического осаждения металлических покрытий.

Заключения

Значительное количество отечественных и зарубежных публикаций, посвященных изучению способов подготовки поверхности алюминиевых сплавов для нанесения гальванических покрытий, указывает на актуальность работ, проводимых в этой области.

Среди способов подготовки поверхности алюминиевых сплавов, рассмотренных в данной обзорной статье, наиболее часто применяются цинкатная обработка, высокопористое анодное оксидирование и иммерсионное никелирование.

В настоящее время разработан ряд комбинированных способов подготовки поверхности алюминиевых сплавов для нанесения гальванических покрытий.

Способ получения высокопористой анодной пленки наиболее универсален, поскольку позволяет обрабатывать алюминиевые сплавы различных марок и обеспечивает получение мелкокристаллических гальванических покрытий с высокой адгезией к подложке.

Библиографический список

1. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 186–194. DOI: 10.18577 /2071-9140-2017-0-S-186-194.

2. Дуюнова В.А., Волкова Е.Ф., Уридия З.П., Трапезников А.В. Динамика развития магниевых и литейных алюминиевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 225–241. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-225-241.
3. Каблов Е.Н. Из чего сделать будущее? Материалы нового поколения, технологии их создания и переработки – основа инноваций // *Крылья Родины*. 2016. № 5. С. 8–18.
4. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Оглодкова Ю.С., Оглодков М.С. Опыт и перспективы применения алюминий-литиевых сплавов в изделиях авиационной и космической техники // *Металлург*. 2021. № 1. С. 62–70.
5. Огородов Д.В., Трапезников А.В., Попов Д.А., Пентюхин С.И. Развитие литейных алюминиевых сплавов в ВИАМ (к 120-летию со дня рождения И.Ф. Колобнева) // *Труды ВИАМ*. 2017. № 2 (50). Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-12-12.
6. Каблов Е.Н., Дынин Н.В., Бенариев И., Щетинина Н.Д., Самохвалов С.В., Неруш С.В. Перспективные алюминиевые сплавы для паяных конструкций авиационной техники // *Заготовительные производства в машиностроении*. 2021. Т. 19. № 4. С. 179–192.
7. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975. 312 с.
8. Хмелева К.М., Козлов И.А., Никитин Я.Ю., Никифоров А.А. Современные тенденции защитных гальванических покрытий, работающих при повышенных температурах (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2020. № 12 (94). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 30.05.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-12-75-86.
9. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Никелирование: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 192 с.
10. Court S.W., Barker B.D., Walsh F.C. Electrochemical Measurements of Electroless Nickel Coatings on Zincated Aluminium Substrates // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2000. Vol. 78. No. 4. P. 157–162. DOI: 10.1080/00202967.2000.11871330.
11. Мамаев В.И. Функциональная гальванотехника: учеб. пособие. Киров: ВятГУ, 2013. 208 с.
12. Vijayanand M., Elansezhian R. Effect of Different Pretreatments and Heat Treatment on Wear Properties of Electroless Ni–B Coatings on 7075-T6 Aluminum Alloy // *Procedia Engineering*. 2014. Vol. 97. P. 1707–1717.
13. Monteiro F.J., Barbosa M.A. Surface pretreatments of aluminum for electroplating // *Surface and coatings technology*. 1988. Vol. 35. P. 321–331.
14. Синяевский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 224 с.
15. Court S., Kerr C., Ponce de León C. et al. Monitoring of zincate pre-treatment of aluminium prior to electroless nickel plating // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2017. Vol. 95. No. 2. P. 97–105. DOI: 10.1080/00202967.2016.1236573.
16. Pearson T., Wake S.J. Improvements in the Pretreatment of Aluminium as a Substrate for Electrodeposition // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1997. Vol. 75. No. 3. P. 93–97. DOI: 10.1080/00202967.1997.11871150.
17. Pearson T. Pretreatment of aluminium for electrodeposition // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2006. Vol. 84. No. 3. P. 121–123.
18. Electroplated aluminum parts and process for production: pat. US 6692630B2; filed 09.08.01; publ. 17.02.04.
19. Верник С., Пиннер Р. Химическая и электролитическая обработка алюминия и его сплавов. Л.: Гос. союзное изд-во судостроит. пром-сти, 1960. 389 с.
20. Electroplated aluminium parts and process of production thereof: pat. CN 1498288A; filed 17.08.01; publ. 19.05.04.
21. Robertson S.G., Ritchie I.M. The role of iron (III) and tartrate in the zincate immersion process for plating aluminium // *Journal of Applied Electrochemistry*. 1997. Vol. 27 (7). P. 799–804.
22. Takács D., Sziráki L., Török T.I. et al. Effects of pre-treatments on the corrosion properties of electroless Ni–P layers deposited on AlMg2 alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2007. Vol. 201. P. 4526–4535.

23. Delaunoy F., Petitjean J.P., Lienard P., Jacob-Duliere M. Autocatalytic electroless nickel-boron plating on light alloys // *Surface and Coatings Technology*. 2000. Vol. 124. P. 201–209.
24. Thurlow K.P. Electroless nickel plating on aluminium connectors // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1989. Vol. 67. No. 1. P. 82–86. DOI: 10.1080/00202967.1989.11870847.
25. Sharma A.K. Gold plating on aluminium alloys for space applications // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1989. Vol. 67. No. P. 87–88. DOI: 10.1080/00202967.1989.11870848.
26. Electroplating on aluminium and its alloys: pat. GB 1007252A; filed 12.09.61; publ. 13.10.65.
27. Wyszynski A.E. An Immersion Alloy Pretreatment for Electroplating on Aluminium // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1967. Vol. 45. No. 1. P. 147–154. DOI: 10.1080/00202967.1967.11870032.
28. Burgess J. Electroplating onto aluminium and its alloys // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 2019. Vol. 97. No. 6. P. 285–288. DOI: 10.1080/00202967.2019.1675280.
29. Yin Z., Chen F. Effect of nickel immersion pretreatment on the corrosion performance of electroless deposited Ni–P alloys on aluminum // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 228. P. 34–40.
30. Loughton R.W. Recent Developments for Electroless Nickel Plating onto Aluminium, their Basis and Implications // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1992. Vol. 70. No. 3. P. 120–122. DOI: 10.1080/00202967.1992.11870957.
31. ГОСТ 9.305–84. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий (с Изменениями № 1, 2, с Поправкой). М.: Изд-во стандартов, 2003. 105 с.
32. Arrowsmith D.J., Clifford A.W., Moth D.A. Phosphoric acid anodizing of aluminium // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1985. Vol. 63. No. 1. P. 41–46. DOI: 10.1080/00202967.1985.11870704.
33. Девяткина Т.И., Лучнева С.И., Васин Е.Н. и др. Подготовка поверхности алюминиевых сплавов для нанесения гальванических покрытий // *Журнал прикладной химии*. 2020. Т. 93. Вып. 9. С. 1323–1331.
34. Digby R.P., Paekham D.E. Pretreatment of aluminium: topography, surface chemistry and adhesive bond durability // *International Journal Adhesion and Adhesives*. 1995. Vol. 15. P. 61–71.
35. Spooner R.C., Seraphim D.P. Phosphoric Acid Anodizing of Aluminium and its Application to Electroplating // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1954. Vol. 31. No. 1. P. 29–51. DOI: 10.1080/00202967.1954.11869627.
36. Yazdi S.S., Ashrafizadeh F., Hakimizad A. Improving the grain structure and adhesion of Ni–P coating to 3004 aluminum substrate by nanostructured anodic film interlayer // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 232. P. 561–566.
37. Ali H.O., Christie I.R.A. Electroplating on Aluminium Wire // *Transactions of the Institute of Metal Finishing*. 1983. Vol. 61. No. 1. P. 67–71. DOI: 10.1080/00202967.1983.11870641.
38. Latha N., Raj V., Selvam M. Effect of plating time on growth of nanocrystalline Ni–P from sulphate/glycine bath by electroless deposition method // *Bulletin Materials Science*. 2013. Vol. 36. No. 4. P. 719–727.
39. Kocabaş M., Örnekd C., Curionie M., Cansever N. Nickel fluoride as a surface activation agent for electroless nickel coating of anodized AA1050 aluminum alloy // *Surface and Coatings Technology*. 2019. Vol. 364. P. 231–238.
40. Скопинцев В.Д., Винокуров Е.Г. Теоретические и прикладные аспекты автокаталитического формирования покрытий на основе сплава никель-фосфор. М.: ВИНТИ РАН: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2018. 228 с.
41. Sallee N., Cromer M., Vittori O. Electroplating of Copper on Aluminium with Direct and Pulsed Currents // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 1994. Vol. 33. No. 2. P. 155–162. DOI: 10.1179/cmq.1994.33.2.155.
42. ASTM B253-11. Preparation of Aluminum Alloys for Electroplating. ASTM, 2007. URL: <http://www.ru.scribd.com> (дата обращения: 17.05.2021).