

**На правах рукописи**

**МАТЮШИН Максим Алексеевич**

**МАЛООПЕРАЦИОННОЕ СЕРЕБРЕНИЕ ТИТАНА С  
ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ МОДИФИЦИРОВАНИЕМ ЕГО  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ОКИСЛОВ**

**Специальность 05.17.03 – Технология электрохимических процессов и  
защита от коррозии**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук**

**Иваново 2012**

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» на кафедре «Технология электрохимических производств».

**Научный  
руководитель:**

кандидат технических наук,  
профессор  
**Юдина Татьяна Федоровна**

**Официальные  
оппоненты:**

**Кривцов Алексей Константинович**  
доктор технических наук, профессор,  
профессор кафедры «Электротехника»  
Ивановского государственного химико-  
технологического университета

**Фомичев Валерий Тарасович**  
доктор технических наук, профессор,  
заведующий кафедрой «Общая и  
прикладная химия» Волгоградского  
государственного архитектурно-  
строительного университета

**Ведущая  
организация:**

Энгельсский технологический институт  
(филиал) Саратовского государственного  
технического университета  
им. Гагарина Ю.А.

Защита состоится «\_\_\_»\_\_\_\_\_2012 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании совета на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Д 212.063.02 в Ивановском государственном химико-технологическом университете по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7, ауд. Г-205.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Ивановского государственного химико-технологического университета.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу пр-т Ф. Энгельса, 7, 153000, Иваново, тел./факс: (4932)32-54-33, email: [dissovet@isuct.ru](mailto:dissovet@isuct.ru).

Автореферат разослан «\_\_\_»\_\_\_\_\_2012 г.

Ученый секретарь  
совета Д 212.063.02

Гришина Е.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Важным преимуществом конструкций из титана и его сплавов является их высокая надежность, обусловленная высокой коррозионной стойкостью и относительно малыми тепловыми деформациями. Отрицательными свойствами, затрудняющими их применение, являются низкая тепло- и электропроводность, плохая паяемость. Нанесение химических и электрохимических серебряных покрытий на промышленные титановые сплавы позволяет увеличить электропроводность и обеспечить возможность пайки отдельных деталей и узлов.

Существующие технологии нанесения покрытий на титан представляют собой многооперационные схемы. Это связано, прежде всего, с наличием на поверхности титана окислов, препятствующих хорошему сцеплению покрытий с основой. Детали, поступающие на серебрение, предварительно травят и осветляют в растворах концентрированных кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HF}$ ) с целью полного удаления окисной пленки. Далее формируют защитную пленку, препятствующую повторному образованию оксида – гидрид или фторид титана, либо подслоу контактно осажденного металла. Затем, в большинстве случаев, осаждают никель, медь и только потом проводят серебрение. Коррозия в жестких условиях эксплуатации при нарушении сплошности может привести к отслоению всего покрытия за счет растворения подслоя более отрицательного металла.

**Целью настоящего исследования** является разработка малооперационного способа серебрения титана, исключающего использование растворов концентрированных кислот при подготовке его поверхности и необходимость при серебрении нанесения промежуточных слоев других металлов.

В связи с этим в работе поставлены следующие основные **задачи**:

- 1) исследование процесса химического серебрения титана в различных растворах, а также изучение кинетики осаждения серебра из указанных растворов на медную и серебряную подложки, определение качества полученных покрытий: размера кристаллитов и степени сплошности осадков;
- 2) разработка способа модифицирования поверхности титана перед нанесением химических или электрохимических покрытий без использования травления в растворах концентрированных кислот при подготовке поверхности титана;
- 3) усовершенствование триэтаноламинового раствора химического серебрения за счет введения ускоряющей процесс добавки;
- 4) разработка последовательности операций химического и электрохимического серебрения титана без нанесения промежуточных слоев других металлов.

### Научная новизна работы

Изучена кинетика процесса химического серебрения в трех растворах: аммиакатном с восстановителем  $\text{Co(II)}$ , аммиакатном с восстановителем сегнетовой солью и триэтаноламиновом с восстановителем формалином. Установлено, что в триэтаноламиновом растворе вклад автокаталитического осаждения серебра выше, чем контактного по сравнению с двумя другими растворами.

Впервые предложен способ подготовки поверхности титана перед химическим и электрохимическим серебрением путем модифицирования его оксидной пленки. В отличие от общепринятых способов его сущность заключается не в удалении поверхностного оксида и замене его на пленку иного состава в концентрированных

растворах кислот, а в разрыхлении оксида для последующего внедрения восстановителя.

Установлено, что введение в триэтаноламиновый раствор дополнительного восстановителя – ксилита – способствует увеличению скорости процесса серебрения при любом из исследованных способов предварительной подготовки поверхности. В частности, обработанный предложенным способом титан покрывается серебром в триэтаноламиновом растворе с ксилитом на 30% быстрее, нежели в том же растворе, но без добавки.

### **Практическая ценность**

Представленные данные легли в основу создания новых технологий химического и электрохимического серебрения титана без использования концентрированных кислот в растворе подготовки, обеспечивающих получение покрытий, выдерживающих испытания на прочность сцепления в соответствии с требованиями ГОСТ 9.302-88. Значительно сокращен технологический цикл за счет исключения операций травления, гидридной обработки, нанесения промежуточных слоев металлов и сопутствующих промывок.

Доказана принципиальная возможность использования раствора подготовки поверхности титана перед химическим и электрохимическим никелированием и меднением, перед электрохимическим оловянированием.

Полупроизводственные испытания технологии химического серебрения с предложенной предварительной подготовкой поверхности титановых сплавов перед осаждением покрытия проведены в ОАО НИИ приборостроения им. В.В. Тихомирова (г. Жуковский).

**Достоверность полученных результатов обеспечивалась** использованием современных и стандартных методов исследований и применением статистических методов обработки результатов, проверкой их на воспроизводимость, а также апробацией результатов экспериментальных исследований на производстве.

### **На защиту выносятся:**

- Результаты исследований процесса химического серебрения титана в растворах: аммиакатном с  $\text{Co(II)}$ , аммиакатном с сегнетовой солью и триэтаноламиновом с формалином.
- Состав раствора модифицирования и закономерности влияния параметров раствора на каталитическую активность поверхности титана, скорость процесса серебрения и качество покрытий.
- Усовершенствованный состав раствора химического серебрения.
- Разработанные технологии химического и электрохимического серебрения титана, включающие стадию предварительного модифицирования его поверхности.
- Результаты апробации раствора модифицирования поверхности титана перед химическим и электрохимическим никелированием и меднением, а также перед электрохимическим оловянированием.

### **Апробация результатов работы**

Результаты работы представлены на II и III Международных научных конференциях «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» в г. Плес в 2010 и 2011 гг., III Всероссийской конференции «Актуальные проблемы электрохимической технологии» в г. Энгельс в 2008 г., XX юбилейной научно-технической конференции НИИП имени В.В. Тихомирова (г. Жуковский) в 2010 г.

## **Публикации**

По теме диссертации опубликовано восемь работ, в том числе две статьи в центральных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, в научном издании «Радиолокационные системы специального и гражданского назначения 2010 - 2012» под редакцией академика Ю.И. Белого, а также в материалах Международных и Всероссийских научных конференций.

## **Личный вклад автора**

Получение, обработка и систематизация экспериментальных данных проводились автором лично. Формулировка цели и задач исследования осуществлялась совместно с научным руководителем. В обсуждении полученных результатов наряду с научным руководителем принимали участие и соавторы публикаций.

## **Структура и объем работы**

Работа состоит из введения, литературного обзора, четырех глав и выводов, списка литературы. Общий объем диссертации составляет 120 страниц, содержит 35 рисунков и 22 таблицы. Список литературы включает 142 наименования.

# **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

## **Введение**

Показана актуальность выполняемой работы для различных отраслей промышленности, применяющих титановые конструкции.

В **главе 1** отражен современный взгляд на проблемы подготовки поверхности титана перед осаждением химических и электрохимических покрытий, а также приводятся традиционные способы подготовки, широко используемые в промышленности. Охарактеризованы особенности химического и электрохимического серебрения металлических и неметаллических поверхностей, механизма процесса химического осаждения.

**Глава 2** содержит методику проведения эксперимента: приводятся составы используемых растворов, методы исследования.

В качестве опытных образцов использованы титан марки BT1-0 и медная фольга толщиной 0,3 мм и 50 мкм соответственно.

Растворы готовили из реактивов марок «х.ч.» и «ч.д.а.» на дистиллированной воде.

Оценку прочности сцепления серебряного покрытия с титановой основой осуществляли в соответствии с ГОСТ 9.302-88: нанесением сетки царапин, доходящих до основного металла, а также методом изгиба.

Потенциометрические исследования в растворах проводили с использованием комбинированного цифрового прибора марки Щ-4313. Поляризационные измерения осуществляли с помощью потенциостата ПИ-50-1 в комплекте с программатором ПР-8.

Определение pH в исследуемых растворах проводили с использованием прибора pH-150. Кислотность растворов, содержащих HF, вычисляли по величине ЭДС цепи с хингидронным электродом в качестве индикаторного по формуле  $pH = 8,3 - E/0,059$ .

Структуру покрытий и шлифов, а также степень сплошности полученных серебряных осадков изучали по микрофотографиям, полученным на металлографическом микроскопе ММР-2Р и растровом электронном микроскопе «Quanta 3D». Приводится техника изготовления шлифов.

Толщину покрытий определяли аналитическим (с использованием атомно-абсорбционного автоматизированного спектрофотометра ААС «Сатурн») и гравиметрическим способами (с использованием весов марки ВЛР-200g-M; 2 класс точности).

Топологию поверхности титановых образцов после различных вариантов предварительной подготовки изучали с помощью сканирующего зондового микроскопа «Solver P47-Pro».

При обработке результатов косвенных измерений – вычислении толщин получаемых покрытий – пользовались методами математической статистики. При доверительной вероятности  $\alpha=0,95$  истинное значение измеряемой величины находится в интервале:  $\bar{\delta} = \pm 10\%$

В главе 3 приведены экспериментальные результаты и их обсуждение.

### 3.1. Выбор раствора химического серебрения

Процессы химического осаждения металлов, в том числе и серебрение, автокаталитичны по своей природе. Автокатализ предполагает два различных механизма – химический и электрохимический. Первый заключается в непосредственном переносе электронов от частиц восстановителя к восстанавливаемым ионам. Второй механизм реализуется, если реакцию можно представить в виде двух параллельно протекающих стадий – анодного окисления молекул или ионов восстановителя на поверхности катализатора и катодного восстановления ионов металла за счет присоединения к ним электронов из катализатора. При этом в отсутствие внешнего тока в системе устанавливается стационарное состояние, при котором абсолютные значения катодной и анодной плотностей тока равны:  $|i_K| = |i_A|$ , а металл приобретает смешанный (стационарный) потенциал  $E_M$ . Плотность тока  $i_M$  определяет скорость химического превращения веществ, участвующих в катодной и анодной реакциях. По кривым  $i=f(E)$  графически определяется  $|i_K| = |i_A| = i_M$  (скорость каталитического процесса) и соответствующий ей потенциал  $E_M$ . Этот метод называется электрохимическим моделированием.

Сопряжение указанных процессов неизбежно с точки зрения термодинамики: для образования металлического слоя на поверхности ее потенциал должен быть отрицательнее потенциала начала восстановления металла. Такой потенциал и создается за счет электрохимического окисления восстановителя. Но с другой стороны, в случае серебрения, отрицательный потенциал поверхности может привести к контактному высаживанию покрытия. Поэтому из ряда испытуемых растворов серебрения, традиционно используемых в практике химической металлизации, необходимо выбрать тот, в котором вклад контактного осаждения минимален.

В качестве объектов исследования были выбраны растворы на основе аммиакатных комплексов серебра и раствор с триэтаноламиновым комплексом:

- 1) аммиакатный с восстановителем сегнетовой солью ( $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ );
- 2) аммиакатный с ионами  $Co(II)$  в качестве восстановителя;
- 3) триэтаноламиновый с восстановителем формалином ( $CH_2O$ ).

Серебряные покрытия осаждали на предварительно обработанную известным в промышленности гидридным способом поверхность титана по подслою меди. Из всех растворов получили равномерные, светлые, мелкокристаллические покрытия.

Для полной характеристики процессов химического восстановления серебра в исследуемых растворах использовали метод хронопотенциометрии (рис. 1). Характер изменения потенциала в процессе осаждения покрытия на серебряную основу (однородная подложка) и медную основу (чужеродная подложка) для испытуемых растворов отличается. В аммиакатном растворе с восстановителем сегнетовой солью (рис.1, кривая 1), также как и в триэтаноламиновом с формалином (рис.1, кривая 3), на поверхность серебряного электрода в течение часа осаждается покрытие толщиной  $0,5 \div 0,6$  мкм.

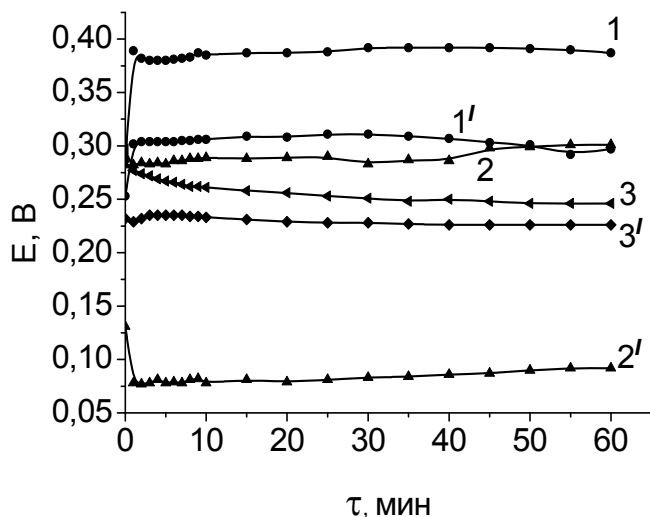


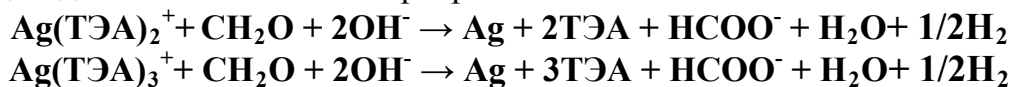
Рис.1.

Хронопотенциометрические кривые серебряного (1, 2, 3) и медного электродов (1', 2', 3') в процессе химического серебрения в растворах: 1-1'. аммиакатный раствор с восстановителем сегнетовой солью; 2-2'. аммиакатный раствор с Co(II), в качестве восстановителя; 3-3'. триэтаноламиновый раствор с восстановителем формалином.

В аммиакатном растворе с восстановителем Co(II) (рис.1, кривая 2) осаждения серебра на однородную подложку (по серебру) не происходит. В обоих аммиакатных растворах медный электрод в течение часа покрывается слоем серебра толщиной  $1,1 \div 1,2$  мкм, причем серебрение осуществляется преимущественно за счет контактного осаждения (рис.1, кривая 1', кривая 2').

В триэтаноламиновом растворе на медную основу осаждается 1,8 мкм серебра (рис.1, кривая 3'), скорость серебрения на 50% выше, чем в аммиакатных растворах. Учитывая, что разность потенциалов между серебряным и медным электродами в течение процесса наименьшая, а скорость наибольшая, можно заключить, что в этом растворе вклад автокаталитического осаждения серебра выше, чем в двух других растворах. Таким образом, раствор с триэтаноламином выбран для исследования возможности химического серебрения титана без подслоя меди.

По методу Бринкли с использованием программы RRSU проведен расчет с целью определения вероятных комплексных частиц, разряд которых приводит к осаждению серебра в триэтаноламиновом растворе. Результаты представлены на рис. 2. В исследуемом растворе рабочий диапазон pH  $9 \div 10$ . Поэтому мы предполагаем, что серебро восстанавливается из комплексов  $\text{Ag}(\text{ТЭА})_2^+$  и  $\text{Ag}(\text{ТЭА})_3^+$ . Таким образом, процесс можно представить в виде следующих суммарных реакций окисления формальдегида и восстановления серебра:



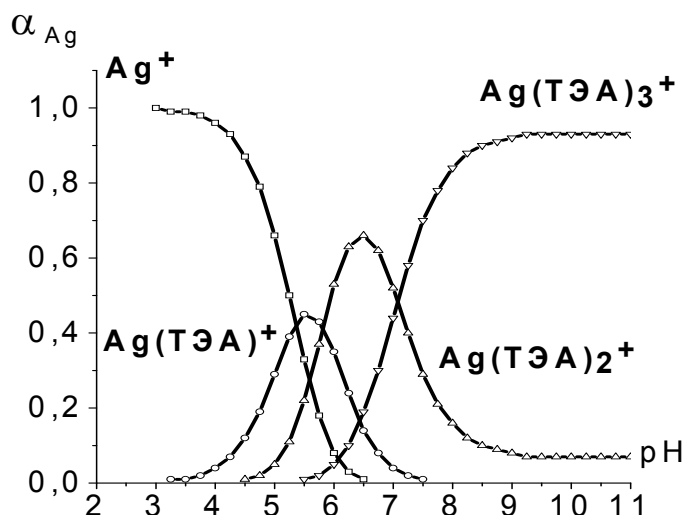
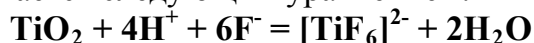


Рис. 2. Зависимость мольной доли ( $\alpha$ ) свободных ионов серебра и комплексных ионов от pH триэтаноламинового раствора серебра

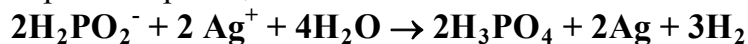
Согласно исследованиям микроструктуры серебряных покрытий, проведенным с использованием растрового электронного микроскопа «Quanta 3D», сплошность покрытия, осажденного из триэтаноламинового раствора на медную подложку, составляет в среднем 95,32%, максимальный размер кристаллитов достигает 1,5 мкм.

### 3.2. Разработка способа подготовки поверхности титана перед нанесением покрытий

С целью исключения использования растворов концентрированных кислот при подготовке поверхности титана разработан состав, который предполагает разрыхление травильным агентом поверхностных окислов титана и внедрение в образующиеся поры предложенного восстановителя. В качестве травильного агента использовали ионы  $F^-$ , известные своим коррозионным воздействием на пассивные пленки на металлах. Растворение окисной пленки за счет коррозионного процесса с участием ионов  $F^-$  описывается следующим уравнением:



Оптимальный восстановитель для раствора модифицирования выбирали из следующего ряда соединений используемых в практике химического серебрения: метол ( $(C_7H_{10}NO_2)SO_4$ ), гидрохинон ( $C_6H_4(OH)_2$ ), сегнетова соль ( $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ ), гипофосфит натрия ( $Na_2HPO_2 \cdot H_2O$ ). Скорость химического серебрения в триэтаноламиновом растворе с использованием этих модификаторов-восстановителей на стадии подготовки, рассчитанная по данным атомно-абсорбционной спектроскопии, уменьшается в ряду:  $Na_2HPO_2 \cdot H_2O \rightarrow KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O \rightarrow C_6H_4(OH)_2 \rightarrow (C_7H_{10}NO_2)SO_4$ . В дальнейшем в качестве восстановителя в растворе модифицирования титана перед осаждением покрытий использовали  $Na_2HPO_2 \cdot H_2O$ . При этом ион  $H_2PO_2^-$  адсорбируется на поверхности титана, что подтверждено качественной реакцией с молибдатом аммония, а при обработке в водном растворе  $AgNO_3$  на модифицированной поверхности площадью 1 см<sup>2</sup> наблюдалось выделение такого количества металлического серебра для восстановления которого по реакции



потребуется  $8 \times 10^{-5}$  г ионов  $H_2PO_2^-$ .

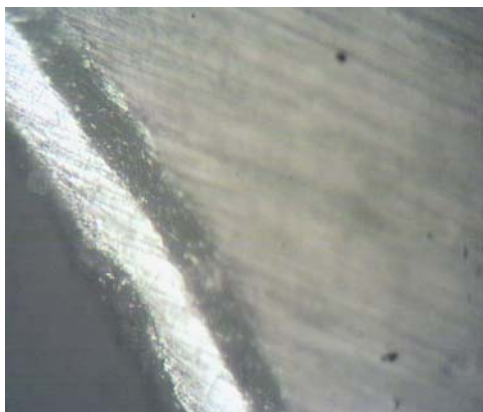


Рис.3. Микрофотография шлифа, полученная с использованием металлографического микроскопа ММР-2Р ( $\times 1000$ ): титан, предварительно обработанный в растворе модифицирования с осажденным из железистосинеродистого электролита серебряным покрытием толщиной 6 мкм

На микрофотографии поперечного шлифа при использовании раствора модифицирования на границе титан – серебро фиксируется наличие темной полосы (рис.3). Это свидетельствует о глубоком проникновении модификатора-восстановителя в металл за счет действия травильного агента и в то же время дает основания предполагать изменение химического состояния поверхностного слоя. Качество серебряных покрытий, адгезия с основой, кинетика процесса осаждения серебра зависят от концентрации ионов  $F^-$  в растворе модифицирования, кислотности раствора, температуры и продолжительности обработки в нем титана.

Ионы  $F^-$  вводили в раствор модифицирования в виде NaF или HF. Установлено, что необходимым условием при получении качественных покрытий является кислотность среды. В результате сравнения двух растворов – на основе NaF (pH 6,4) и HF (pH 2,7) с одинаковым количеством ионов  $F^-$  – покрытия наибольшей толщины и прочности сцепления получены при использовании раствора, содержащего HF.

При увеличении концентрации HF в растворе модифицирования поверхность титана становится более активной, потенциалы титана смещаются в отрицательную область значений, и хронопотенциометрическая кривая приближается к аналогичной кривой в растворе травления (рис.4).

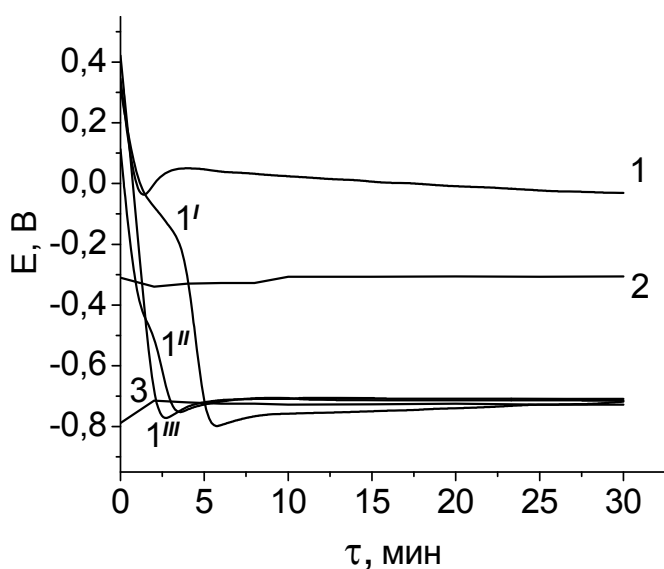


Рис.4. Хронопотенциометрические кривые титановых электродов в растворах модифицирования поверхности при разных концентрациях HF и неизменной концентрации  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ : 1. 2 мл/л HF (pH 3,9); 1'. 4 мл/л HF (pH 2,7); 1''. 5 мл/л HF (pH 2,6); 1'''. 6 мл HF (pH 2,5); 2. в растворе  $H_2SO_4$  (1,84 г/см<sup>3</sup>); 3. в растворе травления с  $HNO_3$  (20 г/л) и HF (200 г/л).

При концентрации HF 4 мл/л (pH 2,7) поверхность титанового электрода наиболее активна. Для подтверждения этого факта получены экспериментальные поляризационные кривые  $i=f(E)$ , снятые в триэтаноламиновом растворе химического серебрения для титана, модифицированного в растворах с различным содержанием плавиковой кислоты при постоянном количестве  $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$  (рис.5).

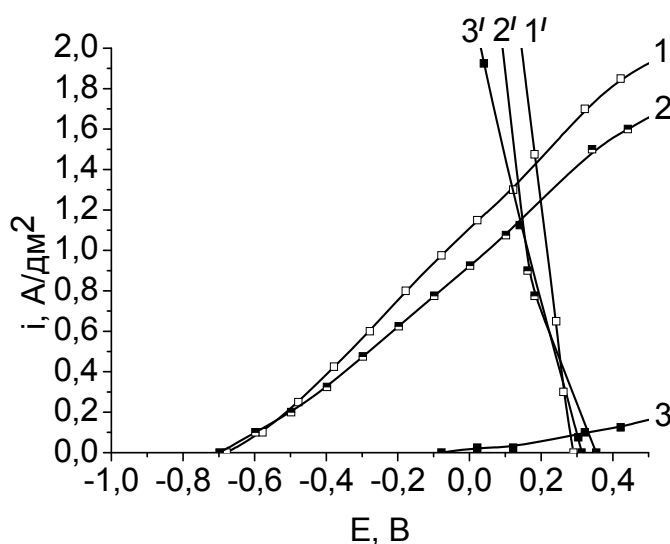


Рис.5. Сопряжение процессов анодного окисления восстановителя в растворе ТЭА+CH<sub>2</sub>O (1, 2, 3) и катодного восстановления серебра в растворе AgNO<sub>3</sub>+ТЭА (1', 2', 3') на поверхности титанового электрода, модифицированного в растворах подготовки с различной концентрацией HF и неизменной концентрацией NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O (10 г/л): 1. 4 мл/л HF; 2. 6 мл/л HF; 3. 2 мл/л HF

Согласно полученным данным (рис.5) скорость серебрения ( $i_M$ ) изменяется следующим образом:

0,1 А/дм<sup>2</sup> (2 мл/л HF) → 1,4 А/дм<sup>2</sup> (4

мл/л HF) → 1,2 А/дм<sup>2</sup> (6 мл/л HF). Результаты, полученные по методу экспериментальных поляризационных кривых, подтверждаются опытными данными, поскольку наибольшая скорость серебрения титана – 1,5 мкм/ч – была достигнута в случае его модифицирования в растворе с концентрацией HF 4 мл/л.

Повышение температуры модифицирования (рис.6) и увеличение концентрации ионов F<sup>-</sup> (рис.4) способствует более быстрому активированию титана.

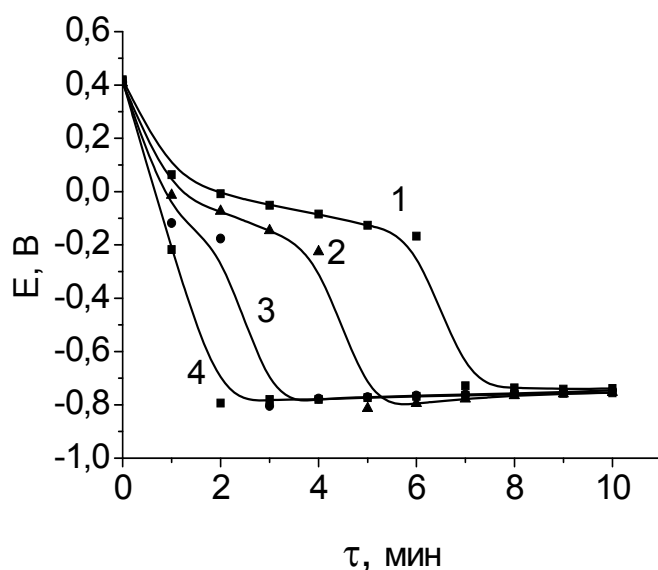
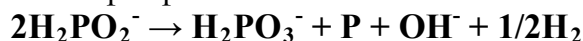


Рис.6. Хронопотенциометрические кривые титановых электродов в растворе модифицирования при разных температурах: 1. 15°C; 2. 20°C; 3. 30°C; 4. 40°C.

Замедление процесса в области потенциалов 0,0 ÷ -0,3В (рис.4 и 6) на хронопотенциометрических кривых обусловлено насыщением поверхности фосфидами вследствие протекания реакции

диспропорционирования гипофосфита:



Таким образом, в указанной области потенциалов гипофосфит, внедренный в поверхностный слой титана на стадии модифицирования, диспропорционирует до фосфора с последующим образованием металлофосфидов. Этот вывод согласуется с данными Прусова Ю.В., разработавшего электрохимическую модель процесса химического никелирования с гипофосфитом натрия.

Установлено, что с увеличением температуры и продолжительности процесса модифицирования скорость последующего серебрения снижается, поэтому для раствора с концентрацией HF 4 мл/л являются оптимальными продолжительность операции 7÷15 мин и температура обработки 10÷15°C.

Преимущества предложенного способа подготовки титана подтверждаются данными электрохимического моделирования процесса химического серебрения (рис. 7).

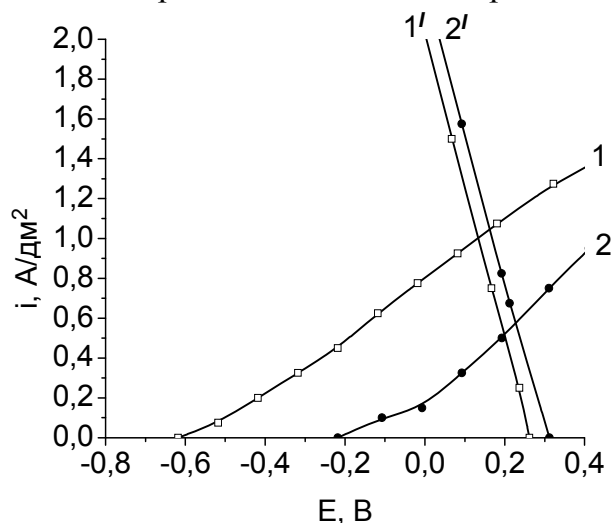


Рис. 7. Сопряжение процессов анодного окисления восстановителя в растворе ТЭА+CH<sub>2</sub>O (1, 2) и катодного восстановления серебра в растворе AgNO<sub>3</sub>+ТЭА (1', 2') на поверхности титанового электрода, обработанного различными способами: 1-1'. Ti<sup>ГФНФ</sup>; 2-2'. Ti<sup>ГИДР</sup>.

Подготовку титановых образцов проводили двумя способами: с применением разработанного раствора на основе Na<sub>2</sub>HPO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и HF (Ti<sup>ГФНФ</sup>) и известного раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,84 г/см<sup>3</sup>), образующего на поверхности титана гидридный слой (Ti<sup>ГИДР</sup>). Моделирование процесса химического серебрения показало, что его скорость зависит от способа предварительной обработки титана. Поляризация катодного процесса восстановления ионов серебра мало зависит от способа подготовки поверхности и начальный потенциал при этом остается практически постоянным (рис. 7: кривые 1', 2'). Основное влияние на скорость оказывает анодный процесс окисления восстановителя (рис. 7: кривые 1, 2). Равновесный потенциал анодного процесса становится более отрицательным при переходе от раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Ti<sup>ГИДР</sup>) к раствору с Na<sub>2</sub>HPO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и HF (Ti<sup>ГФНФ</sup>) и в последнем случае достигает значения -0,63В. Скорость серебрения и исходная разность потенциалов для образца после гидридной подготовки (Ti<sup>ГИДР</sup>) наименьшие и составляют 0,6А/дм<sup>2</sup> и 0,50В соответственно. Подготовка образца в растворе модифицирования (Ti<sup>ГФНФ</sup>) приводит к увеличению скорости химического серебрения до 1,0А/дм<sup>2</sup> при исходной разности потенциалов – 0,88В.

С использованием растрового электронного микроскопа «Quanta 3D» установлено, что степень сплошности серебряных покрытий, осажденных из триэтаноламинового раствора на модифицированный в растворе Na<sub>2</sub>HPO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O и HF титан, составляет в среднем 99,15%, а максимальный размер кристаллитов достигает 1,5 мкм.

С помощью сканирующего зондового микроскопа «Solver P47-Pro» исследована топография поверхности модифицированного титана (рис.8: а) и образца после гидридной подготовки (включая предварительное травление и осветление – рис.8: б). Оба образца можно охарактеризовать одинаково развитым рельефом. Серебряные покрытия после и той, и другой подготовительной операции осаждаются с достаточной прочностью сцепления с титаном. Однако технология серебрения титана с использованием раствора модифицирования исключает не только предварительное травление и осветление, но и гидридную подготовку, проводимую в концентрированном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также все сопутствующие операции промывки. Таким образом, технологический цикл значительно сокращается и становится более безопасным с экологической точки зрения.

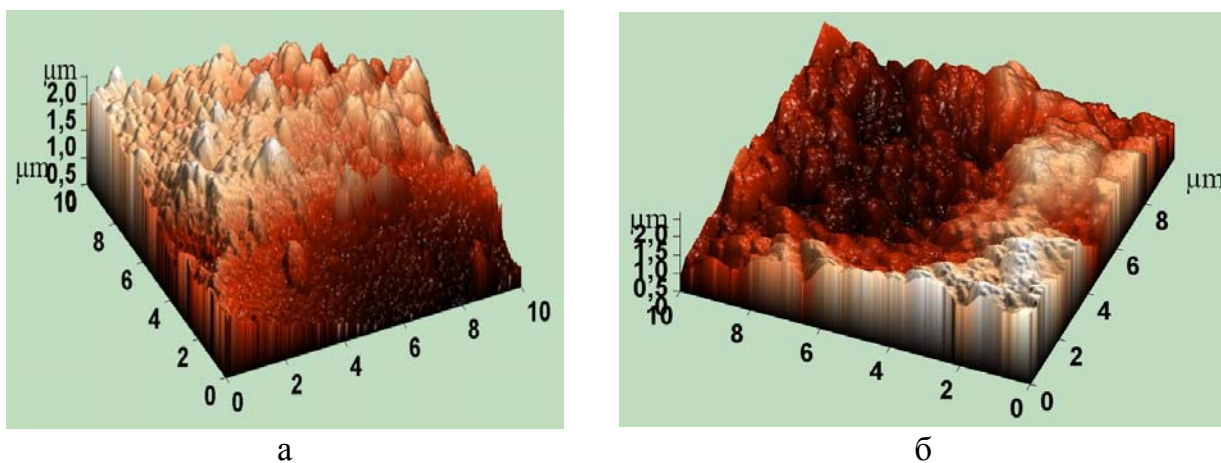


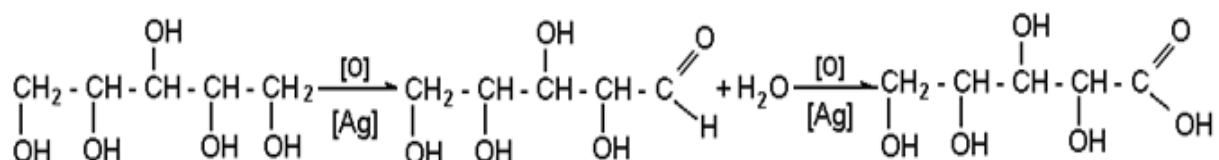
Рис. 8. Топология поверхности титана, исследованная с помощью сканирующего зондового микроскопа «Solver P47-Pro»:

- а – титан, модифицированный в растворе  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{HF}$ ;  
 б – титан после гидридной подготовки в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1,84 \text{ г/см}^3$ )

Подтверждена принципиальная возможность получения на титане качественных химических и электрохимических покрытий никелем, медью, а также покрытий оловом с применением предложенного раствора модифицирования. Прочность сцепления полученных покрытий с титаном удовлетворяет требованиям ГОСТ 9.302-88.

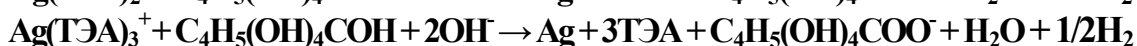
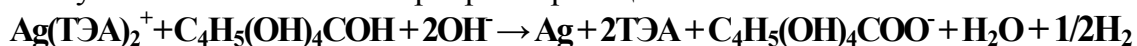
### 3.3. Усовершенствование раствора химического серебрения на основе триэтаноламина

Исследована возможность увеличения скорости химического серебрения модифицированного титана за счет введения в триэтаноламиновый раствор многоатомного спирта – ксилита – состава  $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$ , характеризующегося слабыми восстановительными свойствами. В исследуемом триэтаноламиновом растворе серебрения роль ксилита заключается в его окислении до соответствующего альдегида и впоследствии до карбоновой кислоты по реакции:



Приведенная реакция протекает под действием кислорода, а также серебра – широко используемого в промышленности катализатора процесса окисления органических соединений.

Полученный альдегид, как и основной восстановитель – формальдегид – способствует восстановлению серебра по реакциям:



Известно о применении ксилита в качестве лиганда – в растворах химического меднения. Однако в предложенном растворе образование комплекса серебра с ксилитом представляется маловероятным, поскольку количество триэтаноламина в растворе превышает количество ксилита в 16 раз. Триэтаноламин координируется серебром и по азоту, и по кислороду, в то время как ксилит – исключительно по

кислороду. На примере молекулы этаноламина известно, что атом азота координируется серебром намного сильнее, чем атом кислорода.

Таким образом, роль ксилита заключается в синтезе промежуточного восстановителя – альдегида – который, совместно с формальдегидом, увеличивает скорость осаждения серебряного покрытия на модифицированный титан.

В ряду исследованных концентраций ксилита 10 г/л; 25 г/л; 50 г/л; 75 г/л скорость химического серебрения изменялась следующим образом: 0,7 мкм/час; 2,0 мкм/час; 1,1 мкм/час; 0,3 мкм/час соответственно. Очевидно, что восстановительные свойства ксилита достигают максимума при концентрации 25 г/л.

При помощи электрохимического моделирования установлено, что с введением в раствор ксилита в количестве 25 г/л происходит уменьшение поляризации катодного и анодного процессов, а также увеличение скорости серебрения модифицированного титана ( $Ti^{ГФНФ}$ ) с 1,0 А/дм<sup>2</sup> до 1,5 А/дм<sup>2</sup>, титана с гидридной пленкой ( $Ti^{ГИДР}$ ) – с 0,57 до 0,84 А/дм<sup>2</sup> (рис. 7 и рис. 9).

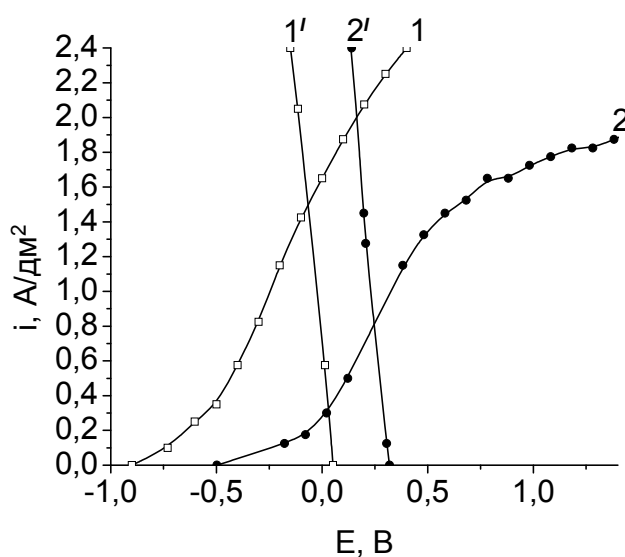


Рис. 9. Сопряжение процессов анодного окисления восстановителя в растворе ТЭА+  $C_5H_7(OH)_5$  (1, 2) и катодного восстановления серебра в растворе  $AgNO_3$ +ТЭА+  $C_5H_7(OH)_5$  (1', 2') на поверхности титанового электрода, модифицированного различными способами: 1-1'  $Ti^{ГФНФ}$ , 2-2'  $Ti^{ГИДР}$ .

Таким образом, введение ксилита в оптимальном его количестве – 25 г/л – уменьшает поляризацию катодного и анодного процессов вне зависимости от способа предварительной подготовки образцов.

В главе 4 рассмотрена возможность однократного использования триэтаноламинового раствора при химическом серебрении модифицированного титана. При величинах загрузки  $2 \div 3$  дм<sup>2</sup>/л коэффициент полезного использования серебра в исследуемом растворе находится в диапазоне 10÷15% – как и в случае серебрения погружением из известных аммиакатных растворов. Величина загрузки  $6 \div 14$  дм<sup>2</sup>/л способствует увеличению доли полезно расходуемого серебра до 23% при некотором уменьшении скорости серебрения (табл. 1). Таким образом, в случае серебрения сложнопрофилированных деталей с последующим нанесением покрытия электрохимическим способом однократное использование триэтаноламинового раствора целесообразно.

На основании проведенных исследований выбраны следующие растворы и режимы:

- модифицирование поверхности титана, г/л:  $Na_2HPO_4 \cdot H_2O$  – 10; HF – 4мл/л;  $H_2O$  – до 1л; продолжительность обработки, мин – 10; температура, °С – 10÷15;

- Химическое серебрение, г/л:  $\text{AgNO}_3$  – 6,8; ТЭА – 250 мл;  $\text{C}_5\text{H}_7(\text{OH})_5$  (ксилит) – 25;  $\text{H}_2\text{O}$  – до 1л; скорость осаждения, мкм/ч – 2; температура,  $^{\circ}\text{C}$  – 10÷15.

- Электрохимическое серебрение, г/л:  $\text{AgNO}_3$  – 19;  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – 25÷30;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  – 10÷15;  $\text{H}_2\text{O}$  – до 1л. Режим процесса:

1) предварительное серебрение из разбавленного в 10 раз электролита:

$i_{\text{раб.}} = 0,025 \text{ А/дм}^2$  (10 мин), загрузка под током,  $i_{\text{н}} = 10i_{\text{раб.}}$  (10 сек);

2) основное серебрение из концентрированного электролита:

$i_{\text{раб.}} = 0,10 \text{ А/дм}^2$ , загрузка под током.

Приведенные растворы включены в технологию химического серебрения, которая прошла полупроизводственные испытания на деталях радиотехнического назначения в ОАО «НИИ приборостроения В.В. Тихомирова» (г. Жуковский) (табл.2).

Таблица 1

Соотношение величины загрузки и скорости химического серебрения титана в триэтаноламиновом растворе

| Величина загрузки, $\text{дм}^2/\text{л}$ | Количество серебра в растворе до начала процесса, г | Масса осевшего в течение часа серебра, г | Скорость серебрения, мкм/ч | Коэффициент использования, % |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 2                                         | 0,09                                                | 0,004                                    | 2                          | 5                            |
| 3                                         | 0,09                                                | 0,011                                    | 1,8                        | 12                           |
| 6                                         | 0,09                                                | 0,019                                    | 1,5                        | 21                           |
| 10                                        | 0,09                                                | 0,02                                     | 1,0                        | 22                           |
| 14                                        | 0,09                                                | 0,021                                    | 1,0                        | 23                           |

Таблица 2

Технологическая схема процесса серебрения титана

| Операция                                | Температура, $^{\circ}\text{C}$ | Продолжительность, мин |
|-----------------------------------------|---------------------------------|------------------------|
| 1. Обезжиривание                        | 65÷70                           | 15                     |
| 2. Промывка в горячей воде              | 60÷90                           | не менее 10 с          |
| 3. Промывка каскадная                   | 15÷25                           | не менее 10 с          |
| 4. Модифицирование титана               | 10÷15                           | 10                     |
| 5. Промывка каскадная                   | 15÷25                           | 2÷5 с                  |
| 6. Химическое серебрение                | 10÷15<br>(рН 9÷10)              | 60                     |
| 7. Улавливание                          | 15÷25                           | не менее 5 с           |
| 8. Улавливание                          | 15÷25                           | не менее 5 с           |
| *9. Электрохимическое осаждение серебра | 18÷22                           | -                      |
| 10. Улавливание                         | 15÷25                           | не менее 5 с           |
| 11. Улавливание                         | 15÷25                           | не менее 5 с           |
| 12. Промывка в холодной воде            | 15÷25                           | не менее 10 с          |
| 13. Сушка                               | на воздухе                      | -                      |

\* операция может следовать непосредственно после операции №5

## ИТОГИ РАБОТЫ

1. На основании хронопотенциометрических исследований и изучения кинетики процесса химического серебрения в трех исследуемых растворах, показано, что в триэтаноламиновом растворе вклад автокаталитического осаждения серебра выше, чем контактного. Установлено, что в данном растворе скорость серебрения меди на 50% выше, чем в исследуемых аммиакатных растворах. Осадки представлены кристаллитами размером до полутора микрон и характеризуются степенью сплошности 95,3%. Определено, что в рабочем диапазоне pH 9÷10 серебро восстанавливается из комплексов  $\text{Ag}(\text{ТЭА})_2^+$  и  $\text{Ag}(\text{ТЭА})_3^+$ .

2. Разработан способ подготовки поверхности титана перед химическим и электрохимическим серебрением путем модифицирования его оксидной пленки. В отличие от общепринятых способов, его сущность заключается не в удалении поверхностного оксида и замене его на пленку иного состава в концентрированных растворах кислот, а в разрыхлении оксида ионами  $\text{F}^-$  для последующего внедрения восстановителя – гипофосфита натрия. Принципиально новым решением является применение к окислам титана способов активирования диэлектриков перед их металлизацией. Получены качественные покрытия со степенью сплошности 99,2%, сцепление металлопокрытия с титаном удовлетворяет требованиям ГОСТ 9.302-88.

3. Показано, что разработанный способ применим не только перед серебрением, но и перед непосредственным химическим или электрохимическим меднением и никелированием, перед электрохимическим оловянением.

4. Установлено, что введение в состав триэтаноламинового раствора серебрения многоатомного спирта – ксилита – в качестве дополнительного восстановителя увеличивает скорость осаждения покрытия при любом из исследуемых вариантов предварительной подготовки поверхности титана. В частности, при серебрении модифицированной поверхности титана из триэтаноламинового раствора при добавлении ксилита скорость увеличивается более чем на 30%.

5. Предложены технологические схемы химического и электрохимического серебрения титана без нанесения промежуточных слоев других металлов, которые прошли полупроизводственные испытания на изделиях радиотехнического назначения из титановых сплавов в ОАО НИИ приборостроения им. В.В. Тихомирова (г. Жуковский). За счет исключения травления, гидридной обработки, промежуточных никелирования и меднения, а также сопутствующих промывок количество операций сокращено на 47%, а общая продолжительность технологического цикла в среднем на 60%.

### Основное содержание работы опубликовано в материалах:

1. Матюшин, М.А. Исследование процесса химического серебрения титана / М.А. Матюшин, Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т.53. – Вып. 12. – С. 84-88;

2. Матюшин, М.А. Активирование поверхности титана и его сплавов перед серебрением / М.А. Матюшин, Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина, С.С. Симунова // Современные проблемы проектирования, производства и эксплуатации радиотехнических систем: сборник научных трудов. – Ульяновск: УлГТУ, 2010. – Вып. 7. – С. 230-235.

3. Матюшин, М.А. Особенности подготовки титана и его сплавов перед серебрением / М.А. Матюшин, Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина, С.С. Симунова // Научное

издание «Радиолокационные системы специального и гражданского назначения 2010-2012» / под ред. Ю.И. Белого. – М.: Радиотехника, 2011. – С. 736-740: ил.

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

5. Матюшин, М.А. Подготовка поверхности титана перед нанесением химических покрытий / М.А. Матюшин, Т.В. Ершова, Е.А. Касаткина, Т.Ф. Юдина // II Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»: Сб. научн. тр. – Плес, 2010. – С. 34.

6. Матюшин, М.А. Разработка технологии непосредственного серебрения титана / М.А. Матюшин, Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина // III Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»: Сб. научн. тр. – Плес, 2011. – С. 110.

7. Матюшин, М.А. Раствор для непосредственного химического серебрения титана / М.А. Матюшин, Т.В. Ершова, Т.Ф. Юдина // III Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии»: Сб. научн. тр. – Плес, 2011. – С. 166.

8. Матюшин, М.А. Исследование процесса серебрения титана / М.А. Матюшин, Т.В. Ершова // Фундаментальные науки – специалисту нового века: тезисы докладов студенческой научной конференции / ИГХТУ, Иваново, 2007. – С. 34.