

Особенности формирования композиционных покрытий с медь-никель-фосфорной матрицей

*Н.А. Васильева¹, М.Ю. Сербиновский², Н.Л. Игнатенко¹,
Г.А. Данюшина¹*

*¹Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ),
Новочеркасск*

²ОАО Таганрогский котлостроительный завод «Красный котельщик», Таганрог

Аннотация: Рассмотрены особенности формирования композиционных покрытий с осаждением слоистой матрицы с чередованием слоёв никеля и меди методом химического осаждения. Показано, что процесс осаждения носит колебательный характер, определяемый присутствием поливинилпирролидона, образующего комплексные соединения с медью и никелем.

Ключевые слова: композиционные покрытия, химическое осаждение, никель, медь, поливинилпирролидон, колебательный процесс осаждения, комплексное соединение.

Эффективным способом повышения срока службы узлов и механизмов является нанесение функциональных покрытий, в том числе антифрикционных, износостойких, коррозионностойких и других. Одними из таких покрытий являются полифункциональные покрытия, сочетающие антифрикционные свойства и износостойкость с антикоррозионными свойствами. Свою нишу среди функциональных покрытий занимают покрытия, получаемые методом химического осаждения никеля и меди на деталях из углеродистых сталей. Их технология хорошо отработана, однако, часто они не отвечают современным требованиям. Необходимость совершенствования химически осаждаемых покрытий привело к появлению покрытий легированных различными неметаллическими добавками или интерметаллическими соединениями, например, никель-фосфорных покрытий или никелевых с оксидированной поверхностью [1, 2]. Дальнейшее развитие полифункциональных покрытий связано с композиционными покрытиями, которые содержат функциональные добавки для обеспечения покрытию заданные свойства и повышения стабильности и технологических

характеристик композиций. В настоящее время процесс формирования полифункциональных композиционных покрытий – это соосаждение из сложных композиций, содержащих ионы металлов, растворенные полимеры, дисперсии частиц органических и неорганических соединений, коллоидные частицы и комплексные соединения. Особое место среди полифункциональных композиционных покрытий занимают антифрикционные, износостойкие и коррозионностойкие покрытия. В составе таких покрытий используют полимерные и неорганические мелкодисперсные и нанодисперсные добавки, понижающими коэффициент трения, например дисперсии фторопласта или диоксида молибдена [3, 4], и добавками, повышающими износостойкость, такие как аэросил, нитрид бора, наноалмазы [5].

Целью данного исследования была разработка технологии равнотолщинных антифрикционных, износостойких, антиадгезионных и коррозионностойких покрытий для деталей из углеродистых сталей сложной формы, включая внутренние поверхности трубных систем, глубокие, резьбовые и фасонные отверстия, различные пазы и подобные поверхности. В ходе исследования необходимо было решить задачи по выбору матрицы композиционного покрытия, легирующих и дисперсных компонентов покрытия, разработать композиции и технологию соосаждения композиционного покрытия, исследовать процесс соосаждения, в том числе технологичность композиций, и свойства формируемых покрытий. В ходе разработки придерживались принципов химического конструирования трибокомполитов [3, 4].

На основании результатов предварительных исследований в качестве матриц были выбраны металлические никелевые и никель-фосфорные, формируемые на стальных поверхностях методом, который традиционно называют химическим осаждением, химической металлизацией, химическим

восстановлением, как отражение механизма формирования матрицы, связанного с восстановлением ионов металлов на покрываемой поверхности. Известно, что процесс химического восстановления ионов металла обеспечивает более равнотолщинные осадки, чем электрохимическое восстановление [1], уступая ему в толщине покрытий, но в данном случае задачи формирования относительно толстых покрытий не ставилось. Кроме этого, химическое никелирование достаточно хорошо исследовано, разработаны соответствующие растворы, технологии их приготовления и технологии осаждения покрытий. Немало важно, что компоненты этих растворов относительно доступны и дешевы. В качестве легирующего компонента матрицы была выбрана медь. Никель и медь образуют твердые растворы замещения в любом соотношении компонентов, имеют близкие радиусы атома (124 и 128 пм), ковалентные радиусы (115 и 117 пм), плотности (8,902 и 8,92 г/см³). Кроме того медь обладает низкой химической активностью, хорошо восстанавливается на сплавах железа. Поэтому предполагалось получить плотные никель-медные матрицы с высокой коррозионной стойкостью. Необходимо отметить, что медь особый элемент в технологии получения антифрикционных и износостойких покрытий, так как обеспечивает в зоне трения снижение коэффициента трения и эффект безыносного трения [6].

В ходе этой работы были разработаны ряд водных композиций, в которых компонентами, улучшающими свойства покрытий, повышающими стабильность самих композиций и гомогенность осадков были выбраны: янтарная кислота, фторид натрия, гипофосфит натрия, фторид натрия, гидроксид натрия, суспензия фторопласта марки Ф-4МД, бора нитрид, аэросил, меди сульфата, поливиниловый спирт, полиакриламид, поливинилпирролидон (далее ПВП), калий натрий виннокислый, бензоат аммония, формалин и другие добавки. В композициях использовали соли

хлорида никеля и сульфата меди. Ряд разработанных композиций защищен патентами России [7-9].

Здесь представлены результаты поляризационных и термогравиметрических исследований композиций для формирования покрытий со сложной медь-никель-фосфорной матрицей. Эти результаты дополняют ранее представленные результаты по изучению кинетики формирования многокомпонентного медь-никель-фосфорного покрытия [10].

Методика экспериментальных исследований

Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата П – 5848 в трехэлектродной ячейке ЯСЭ – 2, которую термостатировали ультратермостатом UTU – 2/77. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод. Вспомогательным электродом служило олово ОВЧ – 000. Рабочий электрод представлял собой плоскую пластину из стали марки Ст 3 площадью 1 см^2 , изолированную с боковых и тыльной сторон эпоксидным компаундом. Перед измерениями рабочую поверхность электрода шлифовали мелкой наждачной бумагой, обезжировали ацетоном, активировали в растворе хлорида палладия и промывали дистиллированной водой. Подготовленный электрод помещали в ячейку и выдерживали до достижения постоянного потенциала [11].

Анодные потенциодинамические зависимости получали при скорости изменения потенциала 1 мВ/с и регистрировали на самопишущем потенциометре КСП – 4 при скорости движения ленты 1800 мм/ч . В качестве источника калиброванного напряжения использовали внутренний источник напряжения потенциостата П – 5848.

На поляризационных зависимостях все значения потенциалов приведены по водородной шкале.

Поляризационные измерения в каждом электролите проводили не менее трех раз и результаты статистически обрабатывали. Величину доверительной вероятности принимали равной 0,95.

Термографические исследования [8] проводили на дериватографе Q 1500, скорость нагрева 10^0 С/мин, максимальная температура 1000° С, чувствительность: ДТА - 250mV, ДТГ – 1mV, ТГ – 200 мг/100 делений шкалы, скорость движения диаграммной ленты – 2 мм/мин, эталон Al_2O_3 . Использовали навески 200 мг.

Составы композиций для формирования покрытий, представлены в таблице №1.

Таблица № 1

Составы композиций в пересчете на сухое вещество

Компоненты	Содержание, г/л		
	1	2	3
Хлорид никеля	8	8	8
Янтарная кислота	12	12	12
Фторид натрия	2	2	2
Гидроксид натрия	4	4	4
Поливинилпирролидон (ПВП)	–	–	2
Сульфат меди	–	0,5	0,5
Гипофосфит натрия	20	20	20
Параметры осаждения			
Время, мин.	60		
Температура, $^{\circ}$ С	80-85		

Результаты и их обсуждения

В ходе исследования процесса формирования покрытий из композиций, содержащих хлорид никеля, сульфат меди и ПВП был отмечен

колебательный характер осаждения – поочередное осаждение никеля и меди. Это явление хорошо наблюдается визуально по изменению цвета покрытия. В связи с этим было проведено исследование процесса методом инверсионной импульсной хронопотенциометрии. Для выяснения влияния компонентов композиции на характер процесса осаждения использовали три состава композиций приведенные в таблице №1. Кинетика изменения потенциала в ходе осаждения покрытий подтвердила, что колебательный характер процесса для композиции №3 (рис. 1). Для композиции №1 (раствор никелирования) в процессе осаждения наблюдается постоянный потенциал равный минус 555 ± 5 мВ (прямая 1, рис. 1). Соответственно, визуально наблюдается осаждение никелевого осадка.

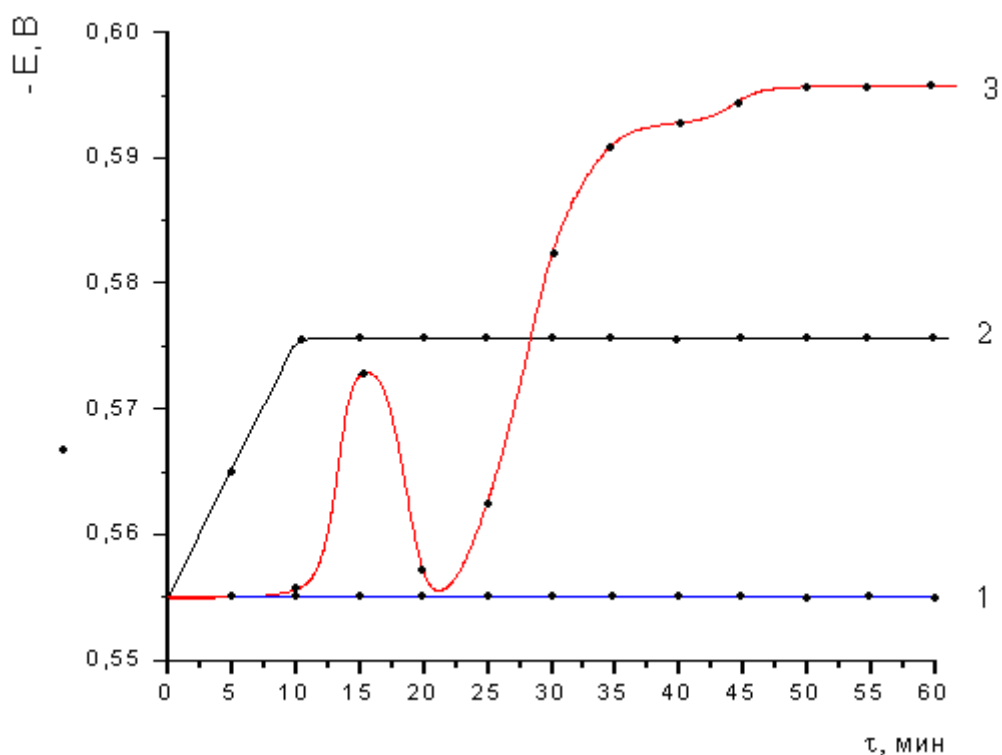


Рис. 1. – Зависимость потенциала от времени осаждения.

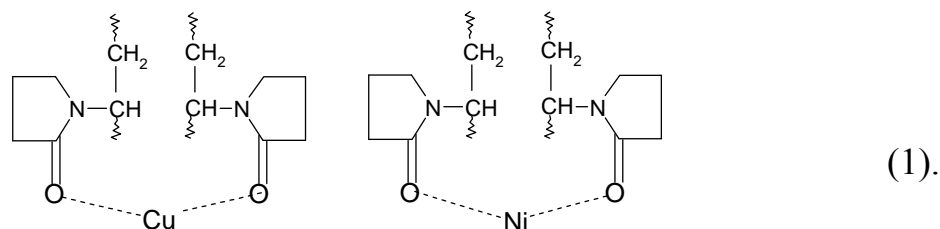
1 – композиция № 1, 2 – композиция № 2, 3 – композиция № 3

Осаждение покрытия из композиции №2 с добавкой сульфата меди сопровождается сменой цвета покрытия в начальный период. В этот же период происходит изменение потенциал электрода от значения

минус 555 ± 5 мВ до минус 577 ± 5 мВ (ломаная кривая 2, рис. 1). Через 9-10 минут значение потенциала стабилизируется. За это время светлый цвет никелевого покрытия постепенно сменяется на цвет медного покрытия. Всё это подтверждает, что сначала происходит осаждение никеля, потом, видимо, начинается соосаждение никеля и меди с образованием твердого раствора переменного состава, затем осаждается медь. В зависимости от объема раствора через 20 минут и более минут на поверхность электрода снова осаждается никелевый слой. Последнее связано с обеднением композиции ионами меди.

Для композиции №3, одновременно содержащей сульфат меди и ПВП, характерна другая зависимость изменения потенциала электрода (кривая 3, рис. 1). В начальный момент потенциал электрода имеет значение равное минус 555 ± 5 мВ, что свидетельствует о восстановлении на электроде никеля. Это подтверждает и внешний вид покрытия. Через 10 минут значение потенциала постепенно становится более электроотрицательным и достигает значений минус 574 ± 5 мВ. Цвет покрытия меняется постепенно, что свидетельствует об соосаждение никеля и меди с образованием твердого раствора переменного состава, затем поверхность приобретает цвет, соответствующий осаждению меди. Далее цвет покрытия снова постепенно меняется, при этом потенциал становится менее электроотрицательным, возвращаясь к значениям потенциала в начальный момент. На электроде опять осаждается никель. Затем опять происходит изменение цвета покрытия до медного и, соответствующее изменение потенциала, который становится более электроотрицательным, достигая значений минус $592 \dots 598$ мВ. По истечении 35...40 минут значение потенциала приближается к минус 600 мВ и далее не меняется. На поверхности образца снова осаждается никель. Колебательный характер процесса в композициях с ПВП, по нашему мнению связан с каталитической активностью ювенильной поверхности свежее

осажденного никеля и образованием у поверхности комплексных соединений ПВП с ионами никеля и меди, которые в дальнейшем влияют на процесс осаждения. Вероятно, эти комплексы имеют вид:



Для композиции №2 смена восстановления никеля восстановлением меди связана с разностью их стандартных потенциалов. Вначале на активированной палладием поверхности восстанавливается никель, затем предпочтительным становится восстановление меди. Для композиции №3 процесс смены восстановления никеля медью сначала замедляет процесс образования комплексов никеля и меди с ПВП (медь каталитически неактивный металл), а затем по мере пассивации никеля медью процесс восстановления меди становится преобладающим. Далее выработка меди из приэлектродного объема приводит к интенсификации осаждения никеля. Соответственно, опять каталитически инициируется образование комплексов никеля и меди, что сдерживает последующий переход к процессу восстановления меди. Вследствие постепенного обеднения композиции ионами меди происходит большая поляризация электрода. Энергетически становится возможным восстановление меди из растворенных комплексов, но происходит это при более электроотрицательных потенциалах по отношению к кривой 2 рис. 1. Видимо, повышенная концентрация комплексообразующего полимера в приэлектродной зоне приводит к сдвигу в электроотрицательном направлении потенциала поверхности в последней стадии процесса осаждения покрытия для композиции №3. Осаждение

никеля в конце процесса осаждения, видимо, связано с обеднением композиции ионами меди.

Способность ПВП к комплексообразованию известна [13]. Косвенным доказательством образования комплексов ПВП с медью могут служить полученные в ходе исследования термогравиметрические кривые, которые были получены при нагреве сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2), ПВП (рис. 3), смеси $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с ПВП (рис. 4).

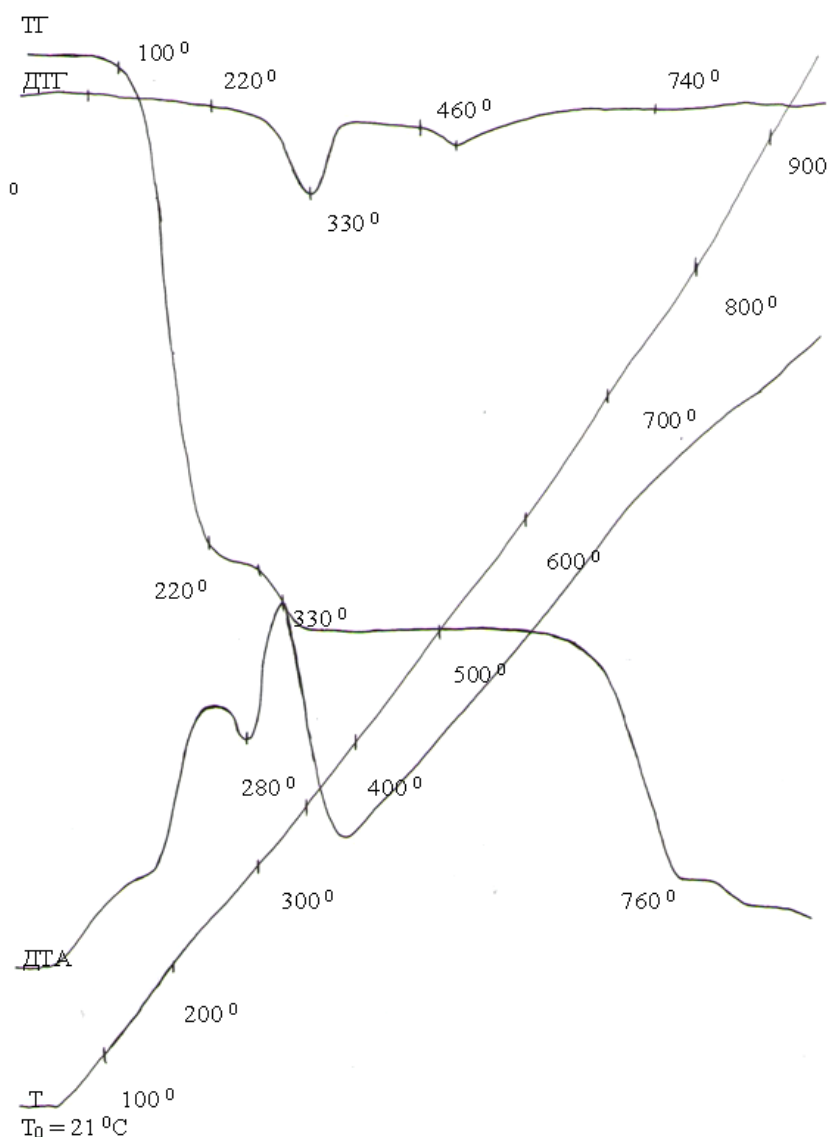


Рис 2. – Кривые термогравиметрического анализа $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

При нагревании $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ наблюдаются три термических процесса, сопровождающиеся потерей массы: первый – при температуре экстремума

ДТА $t_{\text{ext}} = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ с относительной потерей массы за счет разложения гидрата и испарения воды составляет 28 %; второй – при температуре экстремума ДТА $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной потери массы 7,2 %, связан с выделением кристаллизационной воды, последний третий – обусловлен разложением сульфата меди (при $t = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ относительная потеря массы 32 %).

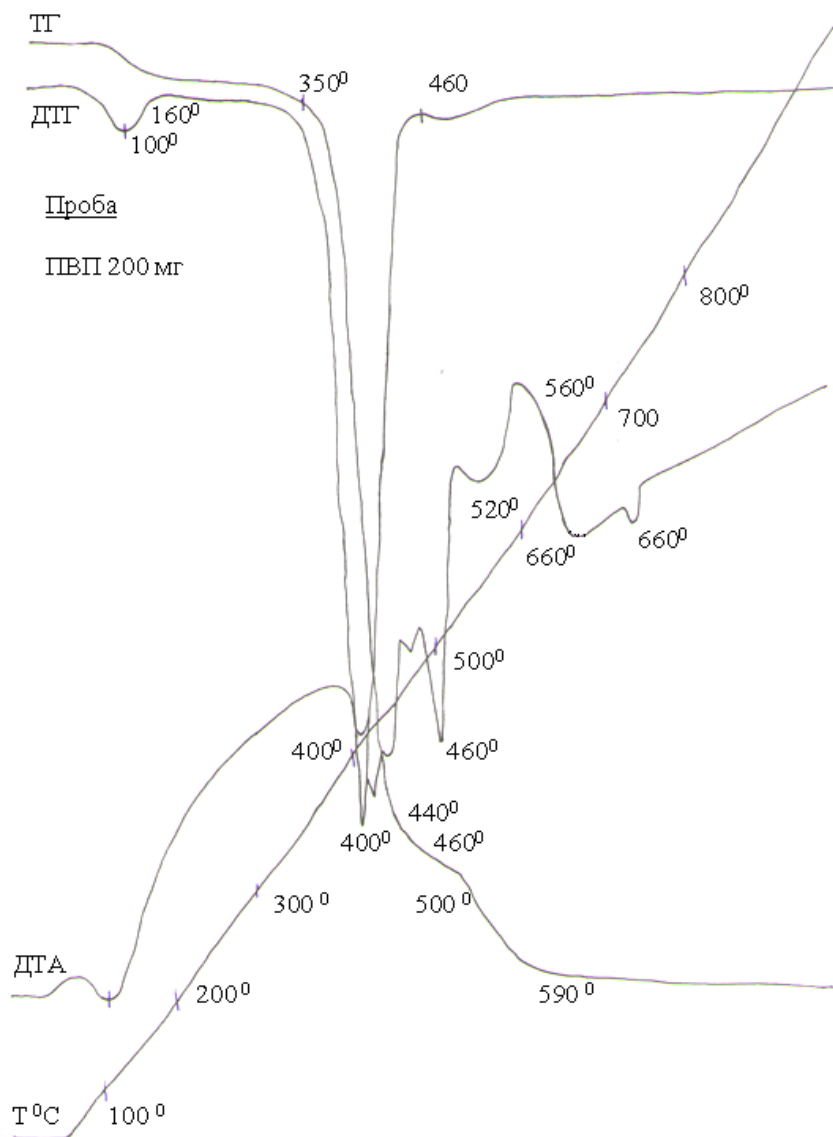


Рис 3. – Кривые термогравиметрического анализа ПВП

Термогравиметрические кривые ПВП (рис. 3) также свидетельствуют о следующих последовательных процессах: первый эндотермический процесс при $t = 90...110\text{ }^{\circ}\text{C}$ связан с потерей адсорбированной воды и потерей массы

9,1 %. Далее при $t = 140...160$ °С происходит размягчение ПВП малым эндотермическим эффектом, который перекрывается растянутым по температурному диапазону экзотермическим эффектом разложения и окисления ПВП, который заканчивается при t около 400 °С и характеризуется потерей массы 24,2 %.

Далее, видимо, происходит выгорание коксовых остатков циклических групп ПВП, полное выгорание происходит при температуре 590 °С, при этом потеря массы составляет 65,7 %. Общая потеря массы при 590 °С составляет 99 %.

При нагревании смеси $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ с ПВП (рис. 4) наблюдаются следующие процессы: первый эндотермический – при температуре экстремумов ДТА и ДТГ 120 °С и относительной потере массы 11,1 %. Процесс связан с потерей смеси адсорбированной и гидратированной воды. Далее при $t = 150...160$ °С, видимо, наблюдается процесс размягчения, разложением и окислением части ПВП с относительной потерей массы 19,4 %, но на него накладывается новый эндотермический процесс, по-видимому связанный с образованием комплексного соединения ПВПВ с медью. Температура экстремума кривой ДТГ соответствует 270...280 °С.

Третий процесс с температурой экстремумов ДТА 380 °С, 415 °С и 435 °С связан с разложением и окислением ПВП и комплексных соединений. Далее происходит окончательное выгорание образовавшегося в результате разложения кокса, этот процесс растянут и заканчивается при температуре около 700 °С, относительная потеря массы составляет 62,2 %. Общая потеря массы при температуре 760 °С – 75,5 %.

Анализ полученных кривых показывает, что в отличие от ПВП, температура разложения которого составляет 160 – 170 °С [14], температура разложения смеси $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и ПВП несколько повышается на 30...35 °С, а

при 220 °С, видимо, образуется соединение меди с ПВП (1). Судя по всему, в результате происходящего взаимодействия между ПВП с сульфатом меди термическая устойчивость всей системы в целом увеличивается порядка на 50-60 °С. Взаимодействие ПВП с медью в значительной мере интенсифицируется в результате термохимических процессов, однако, эти данные косвенно указывают на возможное образование комплексных соединений ПВП с ионами меди (1) в водном растворе.

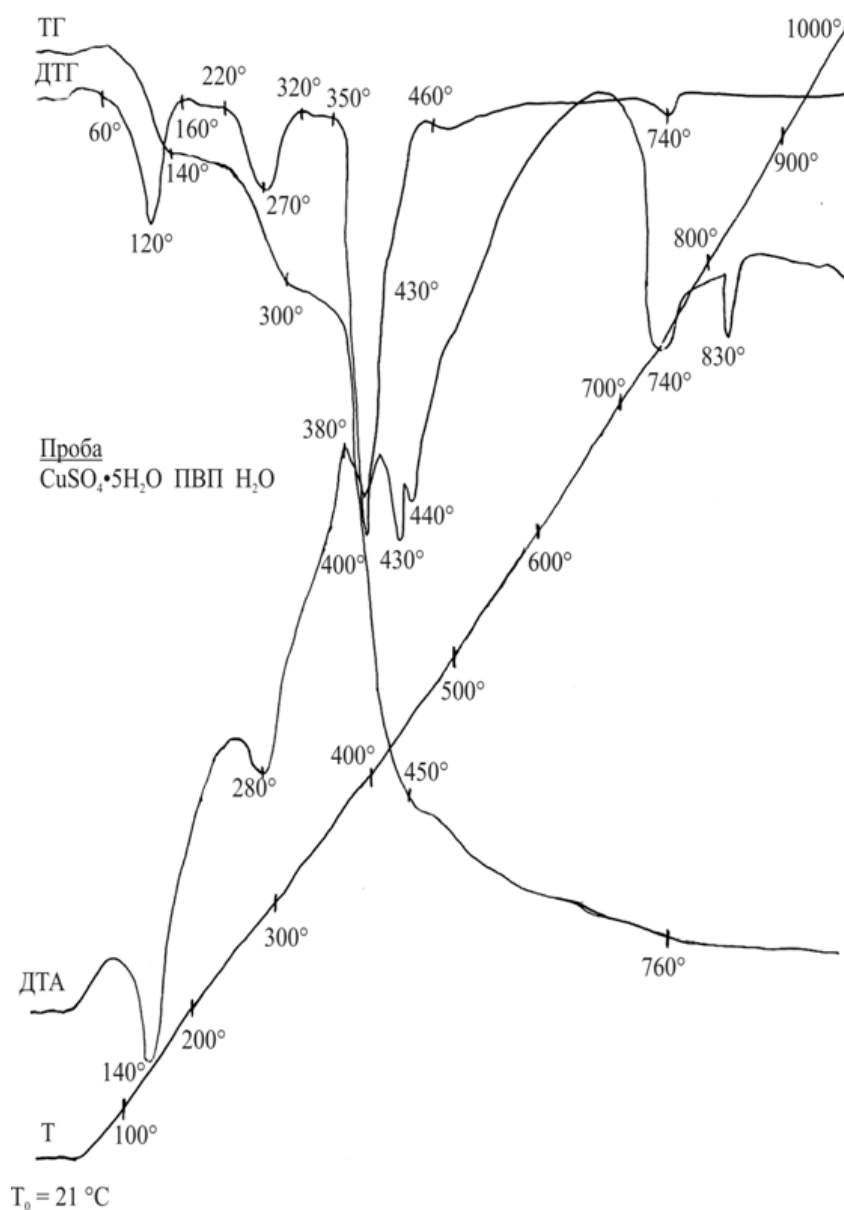


Рис 4. – Кривые термогравиметрического анализа $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + ПВП

Аналогичное взаимодействие в водном растворе может происходить с образование комплексных соединений ПВП (1) с ионами никеля [13].

Таким образом: 1) показано, что при осаждении композиционного покрытия из композиций одновременно содержащих хлорид никеля, сульфат цинка и ПВП происходит формирование слоистой матрицы из слоёв никеля и меди с зонами перехода в виде твердых растворов никеля и меди переменного состава; 2) установлено, что процесс осаждения носит колебательный характер; 3) доказано, что колебательный характер процесса осаждения определяется присутствием в композиции раствора поливинилпирролидона, который предположительно образует в приэлектродном пространстве комплексные соединения с медью и никелем, чему способствует каталитическая активность ювенильной поверхности никеля в отдельные временные периоды осаждения; 4) косвенно доказана возможность образования комплексных соединений ПВП с медью в смесях ПВП с сульфатом меди.

Литература

1. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975. 312 с.
2. Saxena V., Uma Rani R., Sharma A.K. Studies on ultra high solar absorber black electroless nickel coatings on aluminum alloys for space application // J Appl Electrochem (2010) 40. pp. 333-339.
3. Логинов В.Т., Дерлугян П.Д. Химическое конструирование трибокомполитов и их производство в ОКТБ «Орион» // Инженерный вестник Дона, 2007, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2007/46.
4. Дерлугян Ф.П., Щербаков И.Н. Обоснование процесса получения композиционных антифрикционных самосмазывающихся материалов с заданными техническими характеристиками методом химического

наноконструирования // Инженерный вестник Дона, 2010, №4 URL:
ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2010/287.

5. Burkat G.K., Fujimura T., Dilator V.Y., Rollover E.A. Veretennikova M.V. Preparation of composite electrochemical nickel-diamond and iron-diamond coatings in the presence of detonation synthesis nanodiamonds // Diamond and Related Materials (14), 2005. pp.1761-1764.

6. Кужаров А.С. Координационная трибохимия избирательного переноса. Дисс. д-ра техн. наук. Ростов н/Д., 1991. 510 с.

7. Данюшина Г.А., Логинов В.Т., Левинцев В.А., Игнатенко Н.Л., Отыч Н.А., Салькова Т.С., Дерлугян И.Д. Раствор для получения меднополимерных покрытий Патент 2263158 РФ. опубл. 27.10.2005, Бюл. № 30. 4 с.

8. Данюшина Г.А., Игнатенко Н.Л., Отыч Н.А., Сербиновский М.Ю. Раствор для химического осаждения композиционных медных покрытий Патент 2283895 РФ. опубл. 20.09.2006, Бюл. № 26. 5с.

9. Отыч Н.А., Данюшина Г.А., Игнатенко Н.Л., Логинов В.Т., Дерлугян И.Д., Левинцев В.А. Раствор для получения композиционного покрытия химическим осаждением. Патент 2287612 РФ. опубл. 20.11.2006, Бюл. № 32. 4с.

10. Данюшин Л.М., Кужаров А.С., Игнатенко Н.Л., Липкин М.С., Отыч Н.А., Данюшина Г.А. Кинетика процесса получения никель-медь-фосфор полимерных покрытий химическим способом // Сборник тезисов и статей научной школы для молодежи «Коррозия, старение и биоповреждения материалов во всеклиматических условиях как основной фактор надежности и ресурса сложных технических систем». Новочеркасск: Лик, 2011. С. 250-255.

11. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир, 1977. 110 с.



12. Берг Л.Г., Бурмистрова Н.П. Практическое руководство по термографии. Казань: Изд-во Казанского университета, 1976. 221 с.
13. Сидельковская С.Ф. Химия N-винилпирролидона и его полимеров. М.: Наука, 2000. 179 с.
14. Кнунянц И.Л. Химический энциклопедический словарь. М.: Советская энциклопедия, 1983. 792 с.

References

1. Vishenkov S.A. Himicheskie i jelektrohimicheskie sposoby osazhdenija metallopokrytij [Chemical and electrochemical deposition of metal coatings techniques]. М.: Mashinostroenie, 1975. 312 p.
2. Saxena V., Uma Rani R., Sharma A.K. J Appl Electrochem (2010) 40. pp. 333-339.
3. Loginov V.T., Derlugjan P.D. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2007, №1 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n1y2007/46.
4. Derlugjan F.P., Shherbakov I.N. Inženernyj vestnik Dona (Rus), 2010, №4 URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2010/287.
5. Burkat G.K., Fujimura T., Dilator V.Y., Rollover E.A. Veretennikova M.V. Diamond and Related Materials (14), 2005. pp.1761-1764.
6. Kuzharov A.S. Koordinacionnaja tribohimija izbiratel'nogo perenosa [Coordinating tribohimiya selective transfer]. Diss. d-ra tehn. nauk. Rostov n/D., 1991. 510 p.
7. Danjushina G.A., Loginov V.T., Levincev V.A., Ignatenko N.L., Otych N.A., Sal'kova T.S., Derlugjan I.D. Rastvor dlja poluchenija mednopolimernih pokrytij [The solution for copper polymer coating] Patent 2263158 RF. opubl. 27.10.2005, Bjul. № 30. 4 p.
8. Danjushina G.A., Ignatenko N.L., Otych N.A., Serbinovskij M.Ju. Rastvor dlja himicheskogo osazhdenija kompozicionnyh mednyh pokrytij [The solution for



the electroless deposition of copper composite coatings] Patent 2283895 RF. opubl. 20.09.2006, Bjul. № 26. 5 p.

9. Otych N.A., Danjushina G.A., Ignatenko N.L., Loginov V.T., Derlugjan I.D., Levincev V.A. Rastvor dlja poluchenija kompozicionnogo pokrytija himicheskim osazhdeniem [The solution for obtaining a composite plating deposition]. Patent 2287612 RF. opubl. 20.11.2006, Bjul. № 32. 4p.

10. Danjushin L.M., Kuzharov A.S., Ignatenko N.L., Lipkin M.S., Otych N.A., Danjushina G.A. Sbornik tezisov i statey nauchnoj shkoly dlja molodezhi «Korrozija, starenie i biopovrezhdenija materialov vo vseklimaticeskikh uslovijah kak osnovnoj faktor nadezhnosti i resursa slozhnyh tehniceskikh sistem». Novoчеркаск: Lik, 2011. pp. 250-255.

11. N'jumen Dzh. Jelektrohimicheskie sistemy [Electrochemical Systems]. M.: Mir, 1977. 110 p.

12. Berg L.G., Burmistrova N.P. Prakticheskoe rukovodstvo po termografii [Practical Guide to thermography]. Kazan': Izd-vo Kazanskogo universiteta, 1976. 221 p.

13. Sidel'kovskaja S.F. Himija N-vinilpirrolidona i ego polimerov [Chemistry of N-vinylpyrrolidone and its polymers]. M.: Nauka, 2000. 179 p.

14. Knunjanc I.L. Himicheskij jenciklopedicheskij slovar'. M.: Sovetskaja jenciklopedija [Encyclopedic Dictionary of Chemistry], 1983. 792 p.