

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/278410325>

Оптимизация состава химических никель-фосфорных покрытий, легированных медью

Article in *Inorganic Materials* · August 2015

DOI: 10.7868/S0002337X15070192

CITATIONS

0

READS

534

3 authors, including:



E. G. Vinokurov

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

86 PUBLICATIONS 213 CITATIONS

SEE PROFILE

УДК 621.35;541.135

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ХИМИЧЕСКИХ НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ, ЛЕГИРОВАННЫХ МЕДЬЮ

© 2015 г. Е. Г. Винокуров*, А. В. Моргунов*, В. Д. Скопинцев***

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

e-mail: vin-62@mail.ru

**Российский государственный аграрный университет — МСХА им. К.А. Тимирязева, Москва

***Московский государственный медико-стоматологический университет им. А.И. Евдокимова

Поступила в редакцию 04.12.2014 г.

Изучены физико-механические свойства (адгезия к стали, микротвердость, износостойкость) химических никель-фосфорных покрытий, легированных небольшим количеством меди (0.5–2%). Свежеосажденные покрытия имеют низкую пористость и стабильный состав. По механическим свойствам они не отличаются от традиционных химических никель-фосфорных покрытий, но после термообработки при температуре 600°C приобретают повышенную износостойкость. Введение меди в покрытие повышает его коррозионную стойкость в подкисленных растворах хлоридов.

DOI: 10.7868/S0002337X15070192

ВВЕДЕНИЕ

Для защиты от коррозии и износа в различных отраслях промышленности широко используются покрытия сплавом никель–фосфор, получаемые методом химического никелирования, что обеспечивает равномерность покрытия деталей сложной конфигурации. Одним из методов улучшения свойств таких покрытий является введение в их состав легирующего компонента, например, меди [1]. Получаемые осадки содержат значительные количества меди (от 8 до 40 мас. %), причем ее содержание существенно зависит от состава раствора и условий получения, осаждаются из щелочных электролитов с низкой скоростью (не выше 10 мкм/ч), не отличаются высокой степенью блеска.

Показано [2, 3], что легирование никель-фосфорного сплава небольшим количеством меди (0.5–2 мас. %) позволяет получать из слабоокислых растворов покрытия, которые характеризуются красивым внешним видом и стабильностью состава, что открывает возможность для замены традиционного никель-фосфорного покрытия.

В настоящей работе исследованы физико-механические и коррозионные свойства покрытий сплавов никель–медь–фосфор непосредственно после осаждения и после термообработки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Покрытия осаждали на образцы из углеродистой стали (Ст. 3) площадью 8 см² методом погружения в термостатируемую ячейку объемом 250 мл, заполненную исследуемым раствором. Состав раствора, моль/л: сульфат никеля — 0.075–0.125, сульфат меди — 0–0.0016, гипофосфит натрия — 0.28–

0.40, малоновая кислота — 0.10–0.20, янтарная кислота — 0.08–0.12, аминокислота — 0.07–0.25, нитрат свинца — 6×10^{-6} – 1.2×10^{-5} [4]. Осаждение вели при pH 5.4–6.6 и температуре 90°C в течение 1 ч. Предварительно образцы обезжиривали и активировали по стандартным методикам, применяемым в гальванотехнике [5]. Толщину покрытий оценивали по увеличению массы образца в ходе нанесения покрытия, исходя из средней плотности покрытий 8.05 г/см³. Для определения количественного состава покрытий их растворяли в концентрированной азотной кислоте. Содержание фосфора находили спектрофотометрическим методом (Specord M-40) [6] в виде молибдатного комплекса, а содержание меди и свинца — методом атомно-абсорбционной спектроскопии (“Квант 2А”).

Пористость покрытий оценивали по количеству следов коррозии железа на единице площади при погружении образцов в раствор состава (г/л): K₃[Fe(CN)₆] — 10, NaCl — 20.

Исследование коррозионного поведения системы сталь–покрытие проводили для покрытий толщиной 14–24 мкм, полученных в растворах различного состава. Коррозионную стойкость определяли по потере массы образцов с покрытиями (после механического удаления продуктов коррозии) при выдержке в течение 720 ч в 3%-ном растворе NaCl, подкисленном HCl до pH 3. В ходе испытаний измеряли электродный потенциал корродирующего образца (потенциал коррозии) относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода с последующим пересчетом на водородную шкалу. Испытания образцов проводили с покрытиями Ni–P–Cu в буферных растворах с pH 4 (0.05 М гидрофталат калия), 6 (0.025 М ди-

Таблица 1. Пористость химических покрытий

| Толщина покрытия, мкм | Пористость, точек/см ² | |
|-----------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| | Ni–P (7.7% P) | Ni–P–Cu (7.7% P, 1.3% Cu) |
| 6 | 4.8 ± 0.2 | 1.63 ± 0.06 |
| 10 | 1.12 ± 0.04 | 0.6 ± 0.03 |
| 12.5 | 0.15 ± 0.01 | 0 |
| 18 | 0 | 0 |

гидрофосфат калия), 8 (0.025 М гидрофосфат натрия) и 10 (0.01 М тетраборат натрия) в течение 3400 ч. Необходимую величину pH устанавливали добавлением к исходному буферу гидроксида калия или серной кислоты.

Физико-механические свойства покрытий исследовали при толщине 30 ± 3 мкм. Термообработку образцов с покрытиями проводили на воздухе в течение 1 ч при температуре 400–700 °С. Микротвердость по Викерсу определяли на поперечном шлифе покрытия при нагрузке на инден-

тор 0.5 Н (микротвердомер ПМТ-3). Адгезию покрытия к стали оценивали методом изгиба плоского образца с покрытием; в месте излома не должно быть отслоения покрытия. Износ покрытий исследовали на машине трения СМЦ-2 при скорости вращения 500 об./мин и общем количестве оборотов 300 000. Контрольный образец в виде колески, выполненной из чугуна или стали, прижимался к вращающемуся ролику диаметром 50 мм, изготовленному из углеродистой стали с нанесенным покрытием. Износ пары трения определяли гравиметрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные в различных условиях покрытия содержали от 4.7 до 11.5 мас. % фосфора и от 0 до 2.8% меди. Легированные медью никель-фосфорные покрытия отличались красивым внешним видом. На предварительно подготовленной стальной основе исходный блеск поверхности сохранялся даже при толщине свыше 30 мкм. Покрытия обладали высокой адгезией к стали.

Коррозионно-защитные свойства покрытий. Открытая пористость легированных медью никель-фосфорных покрытий оказалась ниже, чем химических никель-фосфорных покрытий той же толщины (табл. 1). Беспористость покрытий тройным сплавом достигается при толщине более 10 мкм, а двойным – более 15–18 мкм.

При ускоренных испытаниях образцов с покрытиями никель-фосфор и никель-медь-фосфор в подкисленных хлоридных растворах обнаружено, что коррозия носит локальный характер и в некоторых случаях сопровождается появлением в пораженных местах заметных количеств продуктов коррозии стальной основы. Образцы, полученные в разных условиях, показали различную коррозионную стойкость (рис. 1а, 2а), что связано с составом покрытий.

Введение меди в состав никель-фосфорного покрытия толщиной 20 ± 2 мкм, содержащего $7.7 \pm \pm 0.2\%$ фосфора, позволяло получать осадки с начальным коррозионным потенциалом в 3%-ном NaCl –175...– 200 мВ, который в ходе испытаний медленно смещался в сторону отрицательных значений на 50–100 мВ; при этом следов коррозии стали не обнаружено. Легирование покрытий медью до 0.8–1.5 мас. % как при переменном, так и при постоянном содержании фосфора уменьшает скорость коррозионных потерь по сравнению с покрытиями Ni–P с 61.7 до 37.3 мг/(м² ч) (1.5 мас. %) (рис. 1). Повышение коррозионной стойкости никель-фосфорных покрытий легированием их небольшим количеством меди, вероятно, связано с одновременной реализацией нескольких механизмов: 1) повышением термодинамической устойчивости материала покрытия за счет введения менее активного компонента – меди; 2) снижением пористости покрытий; 3) за-

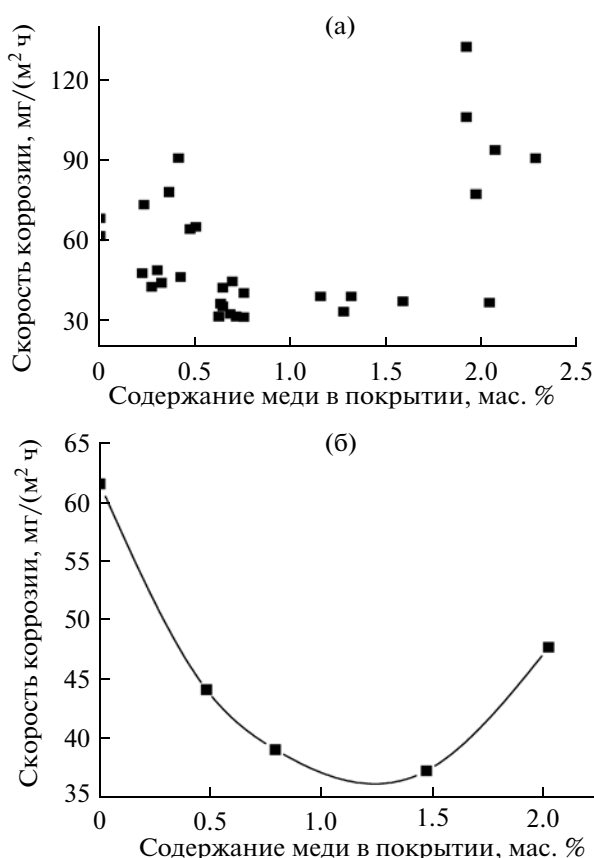


Рис. 1. Влияние содержания меди в сплаве на скорость коррозии в растворе NaCl (pH 3) нетермообработанных образцов с покрытием Ni–P–Cu при переменном содержании фосфора (а) и при содержании фосфора 7.7 ± 0.2 мас. % (б).

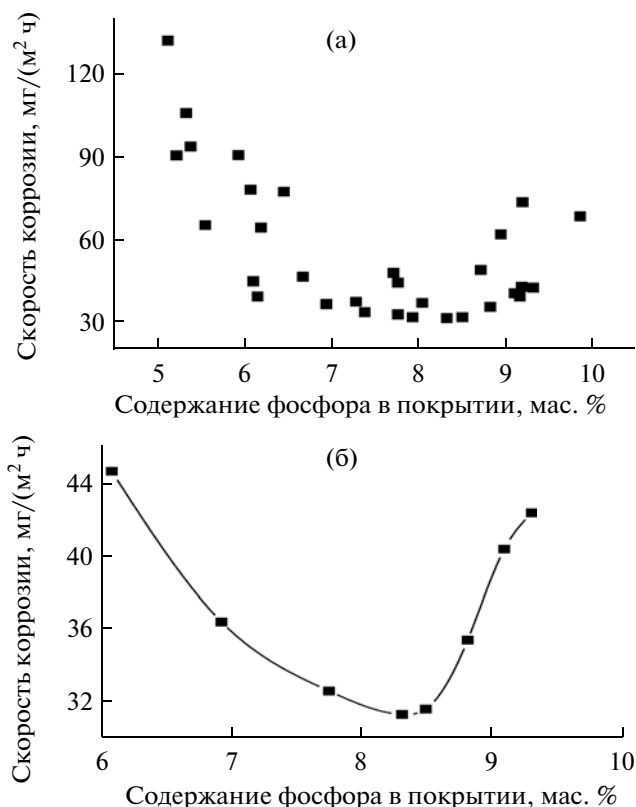


Рис. 2. Влияние содержания фосфора в сплаве на скорость коррозии в растворе NaCl (pH 3) нетермообработанных образцов с покрытием Ni–P–Cu при переменном содержании меди (а) и при содержании меди 1.3 ± 0.2 мас. % (б).

труднением катодного процесса выделения водорода на поверхности, обогащенной медью — металлом с достаточно высоким перенапряжением выделения водорода. Дальнейшее увеличение содержания меди в покрытии приводило к росту скорости коррозии, что возможно, связано с развитием дефектов (пор) и облегчением контакта коррозионной среды с защищаемым металлом (сталью).

При постоянном содержании меди в покрытии 1.3 мас. % минимальная скорость коррозионных потерь обнаружена у образцов, содержащих от 7.5 до 8.5 мас. % фосфора (рис. 2б). Аналогичная зависимость получена и в условиях переменного содержания меди в покрытии (рис. 2а).

Таким образом, максимальной коррозионной стойкостью в среде раствора NaCl обладают покрытия, содержащие 0.8–1.5 мас. % меди и 7.5–8.5 мас. % фосфора. Скорость коррозионных потерь для этих покрытий составляет 33 ± 4 мг/(м² ч).

Термообработка покрытий способствовала повышению их коррозионной стойкости. Так же, как для никель-фосфорных покрытий, наиболее эффективно противостояли коррозии покрытия, обработанные при 600 °С (табл. 2). Коррозионные испытания проводили на образцах с одновремен-

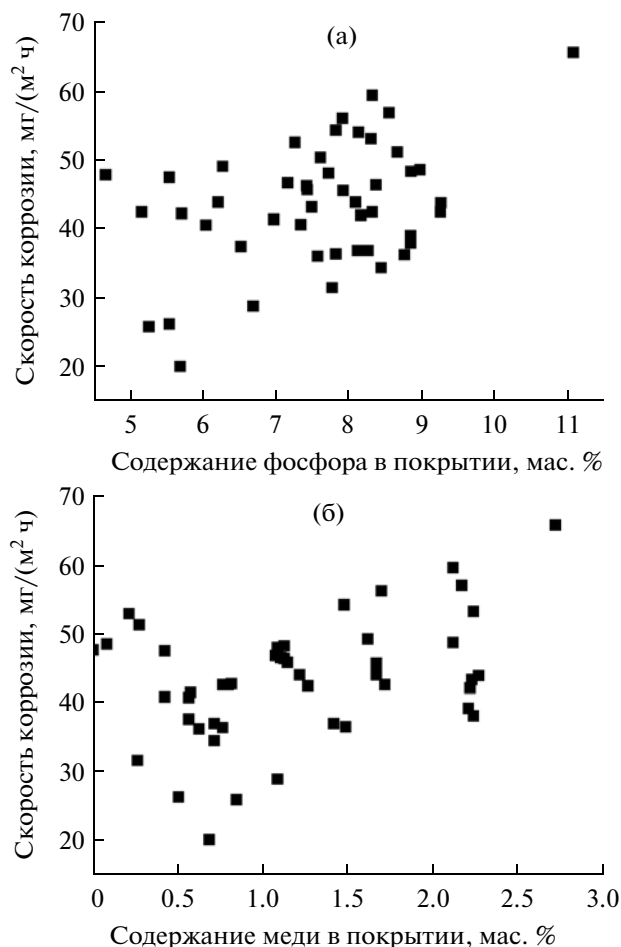


Рис. 3. Влияние содержания фосфора (а) и меди (б) в покрытии на скорость коррозии в 3%-ном растворе NaCl (pH 3) термообработанных образцов с покрытием Ni–P–Cu.

ным варьированием содержания меди и фосфора в покрытии. На поверхности термообработанных образцов количество коррозионных очагов (точек) оказалось существенно меньше, чем на образцах без термообработки. Наибольшую коррозионную стойкость в 3%-ном растворе NaCl (pH 3), несмотря на разброс данных, показали образцы с покрытиями, содержащими 5.3–6.8 мас. % фосфора и 0.7–1.2 мас. % меди. Их наименьшая скорость коррозии составила 20 мг/(м² ч), потеря массы химического никель-фосфорного покрытия составила 46 мг/(м² ч) (рис. 3).

Таблица 2. Коррозионная стойкость покрытий Ni–P–Cu (7.7% P, 1.3% Cu), термообработанных при различных температурах

| Температура обработки, °С | 25 | 200 | 400 | 600 |
|----------------------------------|------|------|------|------|
| Потеря массы покрытия, мг/(м² ч) | 60.4 | 61.2 | 53.7 | 44.5 |

Таблица 3. Коррозионная стойкость покрытий Ni–P–Cu (7.7% P, 1.3% Cu) при длительных испытаниях в буферных растворах

| рН буферного раствора | Потеря массы образца с покрытием, мг/(м ² ч) | |
|-----------------------|---|-------------------|
| | без термообработки | с термообработкой |
| 4 | 23.2 | 8.66 |
| 6 | 18.8 | 4.56 |
| 8 | 1.65 | 1.45 |
| 10 | 0.97 | 0.24 |

При длительной выдержке (3400 ч) в буферных слабокислых и слабощелочных растворах термообработанные покрытия также показали повышенную коррозионную стойкость по сравнению с исходными образцами (табл. 3). Увеличение рН с 4 до 10 приводило к снижению коррозионных потерь в 24 раза для покрытий без термообработки и в 35 раз для термообработанных покрытий.

Обнаруженные отличия в закономерностях коррозии никель–медь–фосфорных покрытий до и после термообработки, вероятно, связаны с образованием пленки оксидов и фосфидов никеля, менее активных в коррозионном отношении.

Физико-механические свойства покрытий. При изгибе плоских образцов с покрытиями толщиной от 5 до 30 мкм до излома отслаивания покры-

тия не наблюдалось, что свидетельствовало о хорошей адгезии покрытий к стали.

Для оценки микротвердости и износостойкости использовали образцы с покрытиями, содержащими 1.25 мас. % меди и 7.7 мас. % фосфора, что отвечало наилучшей коррозионно-защитной способности покрытий.

Микротвердость свежесажженных покрытий никель–медь–фосфор и никель–фосфор мало отличается и составляет 4–4.5 МПа. При термообработке покрытий происходило увеличение их микротвердости до 7–8 МПа при 400°C и до 5.5–6.5 МПа при 600°C, что обычно связывают с выделением фазы фосфида никеля [7]. Таким образом, микротвердость полученных покрытий сопоставима с твердостью закаленной стали.

Наименьший износ для термообработанных при 600°C никель–фосфорных и никель–медь–фосфорных покрытий наблюдался при использовании в качестве контртела закаленной стали 45HRC55 (табл. 4). При использовании чугуна контртела износ увеличивался на порядок. Увеличение нагрузки незначительно сказывалось на износе покрытия, тогда как износ стали и чугуна возрастал в несколько раз. Износ химических никель–фосфорных покрытий был невелик, однако при этом отмечен повышенный износ контртела. При испытании никель–медь–фосфорных покрытий наблюдалось уменьшение износа контртела. По-видимому, основной механизм защиты от из-

Таблица 4. Износ составляющих пары трения при различных нагрузках

| Нагрузка, Н | Износ в масле М10Г-2, г | | Износ в дизельном топливе, г | |
|-------------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|-------------------------|
| | ролик Ni–P–Cu (7.7% P, 1.3% Cu) | контртело–чугун СЧ18 | ролик Ni–P–Cu (7.7% P, 1.3% Cu) | контртело–сталь 45HRC55 |
| 200 | 0.05 | 0.002 | 0.003 | 0.001 |
| 400 | 0.045 | 0.002 | 0.0035 | 0.002 |
| 600 | 0.045 | 0.0018 | 0.004 | 0.001 |
| 800 | 0.04 | 0.002 | 0.0047 | 0.001 |
| 1000 | 0.04 | 0.0025 | 0.0025 | 0.001 |
| 1200 | 0.05 | 0.0028 | 0.0025 | 0.0015 |
| 1400 | 0.05 | 0.0029 | 0.003 | 0.004 |
| 1600 | 0.05 | 0.0029 | 0.004 | 0.004 |
| 1800 | 0.06 | 0.003 | 0.004 | 0.004 |
| 1800 | 0.06* | 0.0045 | 0.004* | 0.005 |

* Ролик Ni–P (7.7% P).

носа полученных покрытий так же, как и никель-фосфорных покрытий, состоит в том, что разрушающую нагрузку воспринимают твердые включения фосфида никеля, распределенные в мягкой никелевой матрице. Высокая износостойкость покрытий никель—фосфор—медь и контртел связана с явлением избирательного переноса, когда более мягкая медь играет роль смазки в процессе трения. В пользу этого механизма говорит тот факт, что на поверхности контртела визуально наблюдалось появление следовых количеств меди.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Найден оптимальный состав (0.8–1.5 мас. % меди и 6–8 мас. % фосфора) химических никель-медь-фосфорных покрытий, обеспечивающих наилучшие коррозионно-защитные свойства и сопротивление механическому износу.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственного задания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tarozaitė R., Stalnionis G.* Investigation of Electroless Nickel Plating from Ni(II)—Citrate Solutions Containing Adipate and Cu(II) as Additives // *Chemija*. 2004. Т. 15. № 1. Р. 1–6.
2. *Моргунов А.В., Скопинцев В.Д.* Осаждение химических никель-медь-фосфорных покрытий с пониженным содержанием меди // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2008. Т. XVI. № 3. С. 30–34.
3. *Гокжаев М.Б., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д.* Оптимизация состава раствора для получения химических никель-медь-фосфорных покрытий // *Неорганич. материалы*. 2008. № 12. С. 1461–1463.
4. *Скопинцев В.Д., Моргунов А.В.* Способ химического осаждения сплава никель—медь—фосфор // Пат. РФ № 2343222 от 13.07.2007. Опубл. 10.01.2009. Бюл. № 1.
5. ГОСТ 9.305–84. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Операции технологических процессов получения покрытий.
6. *Шарло Г.* Методы неорганической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.—Л.: Химия, 1965.
7. *Zhang J.Z., Wu Y.Y., Yao M.* Characterization of Electroless Nickel with low Phosphorus // *J. Mater. Sci. Lett.* 1998. V. 17. № 1. Р. 37–40.