

Г.М. Мухаметова¹, Е.Г. Винокуров¹, проф., д.х.н., Т.Ф. Бурухина¹,
доц., к.п.н., В.В. Васильев¹, доц., В.Д. Скопинцев², проф., д.т.н.
¹РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва
²МГМСУ им. А.И. Евдокимова, г. Москва

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ГЛИЦИНАТ- СУКЦИНАТНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Покрытия Ni–P, полученные методом химического восстановления, благодаря отличной коррозионной стойкости, износостойкости, высокой твердости могут быть применены в качестве возможной замены для хромовых покрытий. Свойства покрытий сильно зависят от их состава, т.е. от содержания фосфора, концентрация которого в свою очередь зависит от многих факторов [1]. Различные виды моделирования являются методами, позволяющими получать покрытия с заданным комплексом свойств [2, 3].

Целью данной работы является совершенствование состава раствора на основе аминокислотной и янтарной кислот, направленной на получение покрытий сплава никель-фосфор при химическом никелировании, отличающихся микротвердостью, аналогичной образцам с хромовым покрытием.

Осаждение покрытий на стальные пластины проводили при температуре 70 °С из раствора следующего состава: NiSO₄·6H₂O 0,12 моль/л; NaH₂PO₂·H₂O 0,36 моль/л; NH₂CH₂COOH 0,20 – 0,40

моль/л; (CH₂)₂(COOH)₂ 0 – 0,40 моль/л; Pb(CH₃COO)₂ 10⁻⁵ моль/л. После нанесения покрытия образцы подвергались термообработке в муфельной печи при 400 °С в течение 0,5 ч. Состав покрытий определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Измерение микротвердости покрытий производили на приборе Shimadzu HNV-G21 (Япония) с помощью индентора Виккерса при нагрузке 0,05 Н. Математическое описание объекта исследования проводили с помощью метода математического планирования эксперимента с использованием центрального ротатбельного композиционного планирования второго порядка. Для оптимизации состава раствора использовали обобщенную функцию желательности Харрингтона.

По результатам эксперимента выявлено, что наибольшие скорости осаждения покрытий оказались в растворах имеющих высокую концентрацию янтарной кислоты и высокие значения рН.

При увеличении концентрации аминокислотной кислоты наблюдалось небольшое понижение скорости осаждения. Варирование всех исследуемых факторов приводило к значительному изменению рН и составляло 0,5 – 1,5 (ед. рН \square г⁻¹). При повышении уровня таких факторов как концентрация янтарной кислоты и рН содержание фосфора в покрытии уменьшалось. Микротвердость покрытий до термообработки составила 4,6 – 6,8 ГПа, после термообработки при 400⁰С в течение 0,5 часа микротвердость 9,7 – 11,6 ГПа.

Уравнения регрессии, описывающие связь между параметрами оптимизации (Y1 – скорость осаждения; Y2 – Δ рН/ Δ t; Y3 – содержание фосфора в сплаве; Y4 – микротвердость до термообработки; Y5 – микротвердость после термообработки) и независимыми переменными (X1, X2 и X3 – концентрации аминокислотной, янтарной кислоты и рН раствора) имеют вид:

$$Y1 = 3,56 + 0,46X3 - 0,25X1X3 - 0,18(X2)^2 - 0,27(X3)^2 \quad (1)$$

$$Y2 = 6,54 + 0,73X2 + 2,68X3 \quad (2)$$

$$Y3 = 0,54 - 0,11X2 + 0,09X3 - 0,11X1X3 + 0,11X2X3 + \quad (3)$$

$$0,14(X2)^2 + 0,16(X3)^2$$

$$Y4 = 6,31 \quad (4)$$

$$Y5 = 10,74 \quad (5)$$

$$D = 0,702 + 0,060X1 + 0,083X1X3 - 0,069X2X3 - 0,120(X2)^2 - \quad (6)$$

$$0,094(X3)^2$$

Показано, что на скорость осаждения (Y1) наибольшее влияние оказывает рН раствора (X3). На удельное изменение рН раствора (Y2) помимо концентрации янтарной кислоты оказывает влияние рН раствора. Концентрация фосфора (Y3) в покрытии определяется концентрацией янтарной кислоты и рН. Микротвердость покрытий (Y4, Y5) при этом не зависит от исследованных факторов.

Наиболее благоприятная для химического никелирования концентрация глицина составляет 0,3 моль/л, которая соответствует нулевому значению кодированного фактора. Тогда после подстановки X1=0 уравнение (6) принимает вид:

$$D = 0,702 - 0,069X2X3 - 0,120(X2)^2 - 0,094(X3)^2 \quad (7)$$

Согласно уравнению (7) наибольшее влияние на величину обобщенной функции желательности оказывают такие факторы, как

концентрация янтарной кислоты (X2) и pH раствора (X3). Поскольку максимум функции соответствует значениям факторов X2 и X3 равным 0, принимают концентрацию янтарной кислоты 0,2 моль/л и pH 5,8.

Таким образом, на основе результатов моделирования и сравнительного анализа, предлагается оптимальный состав раствора (моль/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 0,12, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 0,36, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ –

0,30, $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$ – 0,20, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 10^{-5}$; pH – 5,8.

Данный

состав характеризуется скоростью осаждения 8 мг/(см²·ч), получаемые покрытия содержат 5-6 мас.% фосфора и обладают микротвердостью после термообработки 10-10,7 ГПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sudagar, J.; Lian, J.; Sha, W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings—A critical review // *J. Alloy. Compd.* 2013. V. 571. P. 183– 204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107>.

2. Винокуров Е.Г., Демидов А.В., Бондарь В.В. Физико-химическая модель выбора комплексов для растворов хромирования на основе соединений Cr(III) // *Координационная химия.* 2005. Т. 31. № 1. С. 17-21.

3. Винокуров Е.Г., Мухаметова Г.М., Бурухина Т.Ф., Скопинцев В.Д., Мешалкин В.П. Физико-химическая модель выбора комплексных соединений при химическом осаждении металлических покрытий // *Теоретические основы химической технологии.* 2020. Т. 54. № 3. С. 354–361. <https://doi.org/10.31857/S0040357120030136>.