

МНОГОКРИТЕРИАЛЬНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА РАСТВОРА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ С ГЛИЦИНОМ И ЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВА Ni-P

Г.М. Мухаметова, Е.Г. Винокуров, Т.Ф. Бурухина, В.В. Васильев, В.Д. Скопинцев

Гульназ Мунировна Мухаметова, Татьяна Федоровна Бурухина, Владимир Витальевич Васильев
Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва,
Российская Федерация, 125047
E-mail: marinesko-2@mail.ru, burukhina@bk.ru, vvv@muctr.ru

Евгений Геннадиевич Винокуров*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва,
Российская Федерация, 125047
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр-т., 31, к. 4, Москва,
Российская Федерация, 119071
Всероссийский институт научной и технической информации РАН, ул. Усиевича, 20, Москва, Российская
Федерация, 125315
E-mail: vin-62@mail.ru*, vin@muctr.ru*

Владимир Дмитриевич Скопинцев

Московский государственный медико-стоматологический университет им. А.И. Евдокимова,
Делегатская ул., 20/1, Москва, Российская Федерация, 127473
E-mail: scopintsev@yandex.ru

Исследовано влияние аминокислотной и янтарной кислот, рН в растворе химического никелирования на технологические параметры процесса осаждения покрытий сплавом никель-фосфор (скорость осаждения, удельное изменение рН в процессе осаждения), состав полученных покрытий и их свойства (микротвердость до и после термообработки). Покрытия осаждали из раствора, содержащего сульфат никеля, гипофосфит натрия, аминокислотную и янтарную кислоты, ацетат свинца (стабилизатор), при температуре 70 °С и плотности загрузки 1 дм²/л. Для получения математических моделей и многокритериальной оптимизации процесса с применением обобщенной функции желательности Харрингтона использовали центральный ротатабельный композиционный план второго порядка. При варьировании переменных получены качественные покрытия сплавом никель-фосфор, содержащие от 4 до 10% мас. фосфора. Скорость осаждения покрытий из растворов различного состава составляла от 2 до 11 мг/см²·ч. Микротвердость свежееосажденных покрытий составляла от 4,6 до 6,8 ГПа и после термообработки при 400 °С в течение 0,5 ч возрастала до 9,7 – 11,6 ГПа, что соответствует твердым хромовым покрытиям, полученным электроосаждением из растворов хромовой кислоты. Полученные адекватные эксперименту уравнения регрессии показывают разнонаправленное и взаимосвязанное влияние исследованных факторов на параметры оптимизации. Установлен оптимальный состав раствора для высокоскоростного формирования качественных покрытий с микротвердостью, соответствующей твердым хромовым покрытиям. Оптимальный состав раствора включает (в моль/л): NiSO₄·6H₂O – 0,12, NaH₂PO₄·H₂O – 0,36, NH₂CH₂COOH – 0,30, (CH₂)₂(COOH)₂ – 0,20, Pb(CH₃COO)₂ · 10⁻⁵; рН – 5,8. Показана применимость раствора химического никелирования оптимального состава при температурах от 70 до 96 °С.

Ключевые слова: химическое никелирование, химическое осаждение, планирование эксперимента, сплав никель-фосфор, оптимизация, скорость осаждения, микротвердость покрытий

Для цитирования:

Мухаметова Г.М., Винокуров Е.Г., Бурухина Т.Ф., Васильев В.В., Скопинцев В.Д. Многокритериальная оптимизация состава раствора комплексных соединений никеля с глицином и янтарной кислотой для химического осаждения сплава Ni-P. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 5. С. 88–97

For citation:

Mukhametova G.M., Vinokurov E.G., Burukhina T.F., Vasil'ev V.V., Skopintsev V.D. Multi-objective optimization of solution's composition on the base of nickel complexes with glycine and succinic acid for electroless deposition of Ni-P alloy. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 5. P. 88–97

MULTI-OBJECTIVE OPTIMIZATION OF SOLUTION'S COMPOSITION ON THE BASE OF NICKEL COMPLEXES WITH GLYCINE AND SUCCINIC ACID FOR ELECTROLESS DEPOSITION OF Ni-P ALLOY

G.M. Mukhametova, E.G. Vinokurov, T.F. Burukhina, V.V. Vasil'ev, V.D. Skopintsev

Gulnaz M. Mukhametova, Tatiana F. Burukhina, Vladimir V. Vasil'ev

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sqr., 9, Moscow, 125047, Russia
E-mail: marinesko-2@mail.ru, burukhina@bk.ru, vvv@muctr.ru

Evgeny G. Vinokurov*

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya sqr., 9, Moscow, 125047, Russia
A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the RAS, Leninskiy ave., 31, bld. 4, Moscow, 119071, Russia

All-Russian Institute of Scientific and Technical Information, RAS, Usievicha str., 20, Moscow, 125315, Russia
E-mail: vin-62@mail.ru*, vin@muctr.ru*

Vladimir D. Scopintsev

A.I. Evdokimov Moscow State Medical and Dental University, Delegatskaya str., 20/1, Moscow, 127473, Russia
E-mail: scopintsev@yandex.ru

In this paper the effect of parameters such as concentration of glycine, succinic acid and bath pH on the technological parameters of the electroless deposition of nickel-phosphorus alloy coatings (deposition rate, specific pH change during deposition), the composition of the coatings and their properties (microhardness after heat treatment) was studied. Experimental design of 2³ central composite design (CCD) was used to evaluate the appearance of coating, rate, specific pH change, the chemical composition of alloys, and microhardness, as well as to optimize the electroless process of the alloy using Response Surface Methodology (RSM) associated with experimental design. The microhardness of the deposited coatings was 4.6 - 6.8 GPa and after heat treatment at 400 °C for 0.5 h increased to 9.7-11.6 GPa, which corresponds to hard chromium coatings obtained by electrodeposition from solutions of chromic acid. The Harrington desirability function was applied for optimization. The optimal composition of bath (in mol/l) and electroless conditions are proposed: NiSO₄·6H₂O – 0.12, NaH₂PO₂·H₂O – 0.36, NH₂CH₂COOH – 0.30, (CH₂)₂(COOH)₂ – 0.20, Pb(CH₃COO)₂ · 10⁻⁵; pH – 5.8. Temperature – 70 – 96 °C. An acceptable rate deposition of 8 (70 °C) and 34 (95 °C) mg/(cm²·h) was observed for an alloy obtained under optimal conditions from a solution of optimal composition. Under these conditions, the coating contained 6 wt.% of phosphorus. Therefore, the results of this work show the importance of using optimization techniques to obtain metallic coatings with controlled properties for different types of applications.

Key words: alloy, aminoacetic acid, coatings, electroless nickel plating, experiment design, glycine, Harrington desirability function, microhardness, multi-response optimization, optimization, rate, response surface methodology, succinic acid

ВВЕДЕНИЕ

Химически осажденные никель-фосфорные покрытия благодаря высоким функциональным характеристикам (защитная способность в отношении коррозии и износа, твердость, магнитные свойства, паяемость) и технологическим показате-

лям (равномерность толщины и состава на сложном профиле, возможность нанесения на различные, в т.ч. неэлектропроводные подложки с хорошим сцеплением) широко используются в различных отраслях промышленности: машино- и приборостроении, электронике и авиакосмической промышленности [1-8]. Совершенствование физико-

механических и антикоррозионных свойств химически осажденных покрытий достигается легированием их третьим компонентом – металлическим (Cu, Co, W и др.) или неметаллическим (наночастицы инертных твердых или мягких материалов) [9-14].

Скорость осаждения Ni-P покрытий, их структура и свойства в значительной степени определяются природой и концентрацией компонентов раствора (лиганды, стабилизаторы, буферные добавки) [15-21]. Величина pH, регулируя образование никелевых комплексов в растворе, определяет содержание в покрытиях фосфора, что заметно сказывается на свойствах покрытий [18, 22-25]; так, покрытия с высоким содержанием фосфора (более 8 мас.%) аморфны и проявляют большую устойчивость к коррозии в нейтральной или кислой средах, чем обладающие кристаллической структурой покрытия с низким содержанием фосфора (менее 5 мас.%) [26, 27].

Большинство используемых в настоящее время растворов для химического осаждения сплава Ni-P содержат в качестве лиганда и буферизирующей системы цитрат-ионы [15] или аминокусусную кислоту [28], возможно их совместное присутствие в растворе [16]. Известны растворы на основе глицинатных комплексов никеля или кобальта, в которых для стабилизации pH используют дикарбоновые кислоты: малоновую [29, 30], адипиновую или янтарную [30]. Перспективным представляется раствор химического никелирования, содержащий относительно недорогие аминокусусную кислоту в качестве лиганда и янтарную кислоту в качестве буферной добавки.

Для обеспечения высокоэффективного формирования покрытий с наилучшими характеристиками необходима оптимизация качественного и количественного состава раствора и покрытий, например, с помощью построения различных физико-химических [31-33] и математических [34, 35] моделей) [36-40].

Цель настоящей работы – оптимизация состава раствора химического никелирования, содержащего аминокусусную и янтарную кислоты, включая концентрации кислот и pH раствора, для осаждения покрытий с микротвердостью, соответствующей износостойким гальваническим хромовым покрытиям.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Получение покрытий

Химический состав электролита представлен в табл. 1. Корректировку pH растворов прово-

дили растворами концентрированной серной кислоты и гидроксида натрия. При приготовлении электролитов использовали реагенты квалификации «х.ч.» или «ч.д.а.» и дистиллированную воду. Корректировку pH растворов проводили 10 М растворами H₂SO₄ или NaOH.

Таблица 1

Состав электролита

Table 1. Chemical composition of the electrolyte

Компоненты электролита	Концентрация, моль/л
NiSO ₄ ·6H ₂ O	0,12
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	0,36
NH ₂ CH ₂ COOH	0,20-0,40
(CH ₂) ₂ (COOH) ₂	0-0,40
Pb(CH ₃ COO) ₂	10 ⁻⁵

Все опыты проводили в термостатируемой стеклянной ячейке объемом 0,25 дм³ при температуре раствора 70 °С и плотности загрузки 1 дм²/л. В качестве образцов для нанесения покрытия использовали стальные пластины марки 08пс размерами 3×4 см. Перед проведением никелирования образцы обезжиривали венской известью и активировали в 10% растворе серной кислоты в течение 0,5-1,0 мин.

Для активации процесса химического никелирования образец приводили в контакт с алюминиевым стержнем; время начала реакции фиксировали по образованию пузырьков водорода на никелируемой поверхности. Время осаждения подбиралось таким образом, чтобы толщина покрытий составляла 20±2 мкм.

Определение технологических показателей и свойств покрытий

Качество покрытий (внешний вид) оценивалось в баллах по пятибалльной шкале): покрытие блестящее по всей поверхности – 5, полублестящее или разнотонное – 4, наличие питтинга – 3, разнотонность и наличие питтинга – 2, отслаивающееся покрытие, непокрытые участки поверхности – 1.

Скорость осаждения r (мг см⁻² ч⁻¹), учитывая время осаждения t (ч) и площадь покрытия S (см²), рассчитывали по следующей формуле:

$$r = m/At,$$

где m – масса покрытия (мг), A – площадь поверхности образца (см²), t – время осаждения покрытия (ч).

Удельное изменение pH раствора рассчитывали по формуле:

$$\frac{\Delta pH}{\Delta m} = \frac{pH_n - pH_k}{m},$$

где pH_n , pH_k – начальное и конечное (после осаждения покрытий) значение pH раствора, соответственно; m – масса покрытия, г.

Содержание (мас.%) фосфора в покрытиях Ni-P определяли методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионном спектрометре EDX-7000 (Shimadzu, Япония). Пределы допустимого относительного СКО (%) случайной составляющей погрешности измерений в диапазоне массовой доли: от 10^{-4} до 1% – 5, свыше 1% – 1.

Измерение микротвердости покрытий до и после термообработки проводили на приборе Shimadzu HNV-G21 (Япония). Предел допустимой относительной погрешности для нагрузки 0,05 Н; составляет 1,5%.

Измерение твердости проводили с применением индентора Виккерса при нагрузке 0,05 Н, время выдержки при нагрузке составляло 10 с. Для каждого образца было выполнено не менее пяти измерений.

Термообработку образцов проводили при температуре 400 °С в течение 0,5 ч, затем измеряли микротвердость покрытий после термообработки.

Планирование эксперимента

Задача определения оптимальных условий высокоскоростного осаждения качественных покрытий сплавом никель-фосфор многофакторная, что требует для дальнейших исследований привлечения аппарата математического планирования эксперимента. Математическое описание процесса осаждения и определение оптимальных параметров процесса проводили с использованием центрального ротатбельного композиционного плана второго порядка. Воспроизводимость опытов оценивали по трем параллельным экспериментам в центре плана. Для оценки влияния переменных на параметры процесса и характеристики покрытия применяли регрессионный анализ. В качестве независимых переменных были выбраны концентрации (моль/л) аминокислотной кислоты (X1) и янтарной кислоты (X2) и pH раствора (X3). Реальные и кодированные значения параметров, используемых в экспериментальной матрице, представлены в табл. 2.

Параметры оптимизации

Разрабатываемый технологический процесс должен удовлетворять заданным требованиям по пяти показателям: скорость осаждения покрытий, удельное изменение pH раствора после осаждения покрытий (аналог буферной емкости), содержание фосфора в сплаве, микротвердость после термообработки. Параметрами оптимизации являлись: Y1 – качества покрытий; Y2 – скорость осаждения; Y3 – $\Delta pH/\Delta t$; Y4 – содержание фосфора в сплаве; NV – микротвердость до термообработки; Y5 – микротвердость после термообработки.

Основным параметром оптимизации являлась обобщенная функция желательности Харрингтона D, часто используемая при решении задач многопараметрической оптимизации. Определение обобщенной функции желательности проводили преобразованием измеренных значений откликов (Y) в безразмерную шкалу желательности (d_i). В случае качества покрытий (Y1), скорости осаждения (Y2), удельного изменения pH (Y3) и содержания фосфора в сплаве (Y4) ограничения имеют односторонний характер. Удобной формой преобразования Y в d в этом случае служит экспоненциальная зависимость:

$$d = \exp[-\exp(b_0 + b_1 \times y)]$$

Коэффициенты b_0 и b_1 определяли по данным табл. 3 путем решения системы двух уравнений, составленных для значений Y, которым присвоены соответствующие значения функции желательности: 0,2 – плохо и 0,8 – хорошо. Рассчитанные значения коэффициентов b_0 , b_1 для каждой функции желательности приведены в табл. 3.

Таблица 2

Основной, верхний и нижний уровни и интервалы варьирования независимых переменных

Table 2. Main, upper and lower levels and intervals of variation of independent variables

Уровни варьирования: кодированные значения	Значения X в натуральных единицах		
	X1	X2	X3
0	0,30	0,20	5,8
+1	0,36	0,32	6,4
-1	0,24	0,08	5,2
+ $\alpha = +1,68$	0,40	0,40	6,8
- $\alpha = -1,68$	0,20	0,00	4,8

Таблица 3

Соотношение между значениями свойств покрытий Y1, Y2, Y3, Y4 и числовыми отметками по шкале желательности (d)

Table 3. Relationship between the values of coating properties Y1, Y2, Y3, Y4 and numerical marks on the desirability scale (d)

Значение свойства	Внешний вид покрытия (Y1), баллы		Скорость осаждения покрытий (Y2), мг/(см ² ч)		$\Delta pH/\Delta t$ (Y3), г ⁻¹		w_P (Y4), мас. %	
	2	4	3	10	1	0,5	2	6
Числовые отметки по шкале желательности (d)	0,2	0,8	0,2	0,8	0,2	0,8	0,2	0,8
b_0	2,452		1,323		-3,476		1,464	
b_1	-0,988		-0,282		3,952		-0,494	

Для микротвердости покрытий после термообработки ограничения имеют двусторонний характер, так как эта характеристика может оказаться меньше или больше, чем для хромовых покрытий, имеющих микротвердость в диапазоне 9-10,5 ГПа. В зависимости от интервала величин HV термообработанных покрытий (Y5), им присваивались следующие значения функции желательности: от 7 до 8 или от 11,5 до 12,5 ГПа – 0,4; от 8 до 9 или от 10,5 до 11,5 – 0,7; от 9 до 10,5 – 1.

Обобщенную функцию желательности рассчитывали по формуле:

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Матрица планирования и результаты экспериментов представлены в табл. 4.

Внешний вид и скорость осаждения покрытий в сильной степени зависели от pH раствора и концентрации янтарной кислоты: покрытия приемлемого качества с высокой скоростью осаждались, когда pH и концентрация янтарной кислоты находились на верхних уровнях. Увеличение концентрации глицина в исследованных пределах не оказывало явного влияния на качество покрытий, но несколько снижало скорость осаждения.

Концентрация фосфора в покрытии, как правило, уменьшалась с увеличением pH раствора и концентрации янтарной кислоты. Изменение концентрации глицина вызывало, в зависимости от уровня других переменных, уменьшение или увеличение содержания фосфора в сплаве.

Влияние всех исследованных факторов на удельное изменение pH раствора после осаждения покрытий было существенным в той или иной степени, достигая значений 0,5-1,5 (ед. pH · г⁻¹) и зависело от уровня варьируемых переменных, что свидетельствует об их синергетическом действии.

Полученные в ходе экспериментов покрытия имели микротвердость 4,6-6,8 ГПа до термообработки и 9,7-11,6 ГПа – после термообработки при 400 °С в течение 0,5 ч.

Полученные результаты и проведенный краткий анализ показывают разнонаправленное влияние рассматриваемых факторов на параметры оптимизации, что еще раз подтверждает необходимость не только использования методов планирования экспериментов, но и применения для оптимизации обобщенной функции желательности Харрингтона.

Таблица 4

Матрица планирования и результаты опытов
Table 4. Experimental planning matrix: levels (coded) and results

№	X1	X2	X3	Y1	Y2, мг/(см ² ч)	Y3, г ⁻¹	Y4, мас. %	HV, ГПа	Y5, ГПа	D
1	-1	-1	-1	2,50	2,34	0,66	10,8	5,9	9,7	0,51
2	-1	-1	+1	4,00	9,30	1,23	7,4	5,0	11,6	0,33
3	-1	+1	-1	2,00	4,81	0,54	5,0	5,7	11,1	0,51
4	-1	+1	+1	4,00	8,89	1,06	6,2	6,3	10,1	0,23
5	+1	-1	-1	3,00	2,68	0,82	6,3	5,8	10,4	0,51
6	+1	-1	+1	3,50	8,77	0,45	10,1	5,0	10,3	0,84
7	+1	+1	-1	3,00	3,68	0,54	9,7	5,5	9,7	0,64
8	+1	+1	+1	4,00	9,39	1,12	6,6	4,7	10,0	0,52
9	-α	0	0	3,75	8,48	0,67	4,8	5,3	10,1	0,74
10	+α	0	0	3,25	6,65	0,55	5,7	4,6	10,9	0,68
11	0	-α	0	2,75	3,91	1,46	6,2	5,8	10,6	0,08
12	0	+α	0	3,00	7,65	0,51	4,1	5,4	11,6	0,58
13	0	0	-α	2,25	2,76	1,05	5,9	5,5	11,5	0,33
14	0	0	+α	3,00	10,93	1,04	3,8	6,8	10,7	0,48
15-17	0	0	0	3,75; 3,25; 3,50	7,42; 5,62; 7,91	0,40; 0,62; 0,53	4,9; 5,1; 8,9	5,9; 5,0; 4,9	10,5; 11,6; 12,2	0,77; 0,63; 0,62

По результатам опытов в центре плана для каждого Y и D рассчитаны дисперсии воспроизводимости: S²(Y1) = 0,063, S²(Y2) = 1,454, S²(Y3) = 0,011, S²(Y4) = 4,027, S²(Y5) = 0,653, S²(D) = 0,0071.

По результатам эксперимента рассчитаны коэффициенты уравнений регрессии для каждого

параметра и после исключения незначимых коэффициентов и их пересчета получены следующие уравнения регрессии:

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

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

$$Y3 = 0,54 - 0,11X2 + 0,09X3 - 0,11X1X3 + 0,11X2X3 + 0,14(X2)^2 + 0,16(X3)^2 \quad (3)$$

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

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

$$D = 0,702 + 0,060X1 + 0,083X1X3 - 0,069X2X3 - 0,120(X2)^2 - 0,094(X3)^2 \quad (6)$$

Оценку адекватности уравнений регрессии экспериментальным данным проводили по критерию Фишера, расчетное значение которого составило: для $Y1 - F = 2,42$; $Y2 - F = 0,62$; $Y3 - F = 8,65$; $Y4 - F = 1,2$; $Y5 - F = 0,98$; для $D - F = 3,73$. Все значения F меньше критического ($19,37 - 19,42$) при уровне значимости $0,05$ для данного числа степеней свободы дисперсии адекватности ($f_{ад} = 8 - 14$) и воспроизводимости ($f_{воспр} = 2-3$).

Полученные уравнения регрессии показывают, что скорость осаждения покрытий ($Y2$) растет с увеличением концентрации янтарной кислоты ($X2$) и pH раствора ($X3$). Удельное изменение pH раствора ($Y3$) почти не зависит от концентрации глицина ($X1$), но определяется концентрацией янтарной кислоты ($X2$) и начальным значением pH ($X3$). При этом содержание фосфора в покрытии ($Y4$) и микротвердость покрытий ($Y5$) не зависят от исследованных переменных.

Уравнение (6) использовали для определения оптимальных условий процесса нанесения покрытий сплавом никель-фосфор. Для предотвращения выпадения фосфита никеля, образующегося и накапливающегося в процессе многократного осаждения покрытий, целесообразно поддерживать концентрацию глицина на уровне, достаточном для образования устойчивых комплексов никеля, например, при соотношении с никелем 2,5:1. Учитывая, что концентрация ионов никеля в растворе равна 0,12 моль/л, для оптимального проведения процесса содержание глицина должно составлять около 0,3 моль/л, т.е. быть близким к нулевому уровню кодированной переменной (табл. 1). После подстановки $X1 = 0$ в уравнение (6) получим

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

уравнение регрессии (7), которое для D задает поверхность отклика в виде параболоида. На рис. 1 приведены поверхность и линии равного уровня для различных значений D при варьировании $X2$ и $X3$ и постоянстве $X1 = 0$. Эти данные и анализ

уравнения показывает, что на величину обобщенной функции желательности значительное влияние оказывает концентрация янтарной кислоты ($X2$) и pH раствора ($X3$).

Максимальное значение обобщенной функции желательности достигается при значениях $X2$ и $X3$, приблизительно равных 0, т.е. при концентрации янтарной кислоты – 0,2 и pH 5,8 (рис. 1). Другие факторы можно поддерживать на нулевом уровне. По результатам моделирования и анализа математического описания процесса можно предложить следующий оптимальный состав (моль/л) раствора (табл. 5).

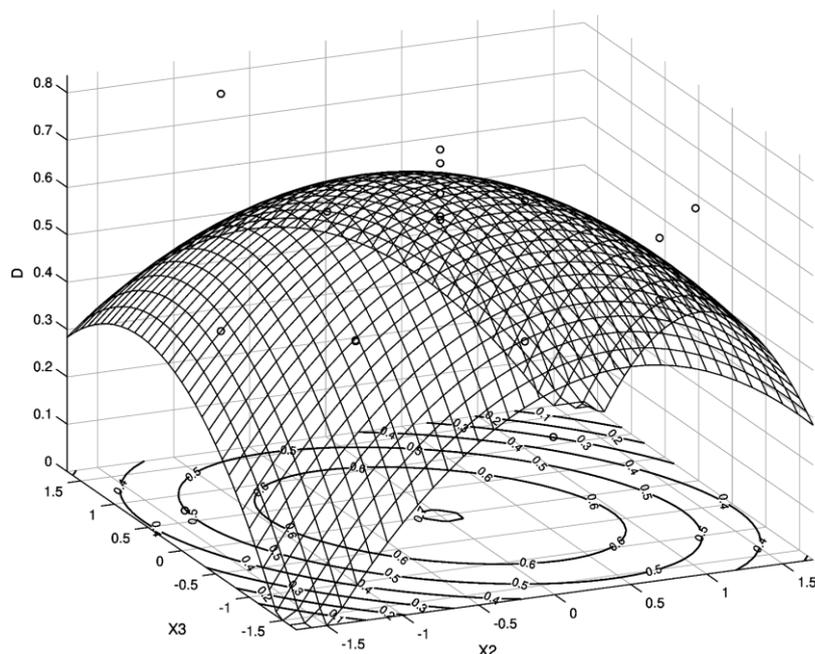


Рис. 1. Поверхность и линии равного уровня D при варьировании переменных $X2$ и $X3$ (для $X1 = 0$)

Fig. 1. Surface and lines of equal level D under varying variables $X2$ and $X3$ ($X1 = 0$)

Таблица 5

Оптимальный состав электролита

Table 5. Optimal composition of the electrolyte

№	Компоненты электролита	Концентрация, моль/л
1	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	$0,12 \pm 0,02$
2	$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$	$0,36 \pm 0,04$
3	NH_2CH_2COOH	$0,30 \pm 0,05$
4	$(CH_2)_2(COOH)_2$	$0,20 \pm 0,05$
5	$Pb(CH_3COO)_2$	$10^{-5} \pm 0,3 \cdot 10^{-5}$

Экспериментальная проверка показала, что при оптимальном составе раствора формируются блестящие покрытия, содержащие 5-6 мас.% фосфора, со скоростью $8 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$, микротвердость которых после термообработки составляет 10

10,7 ГПа. Это значение HV соответствует значениям микротвердости хромовых покрытий, которые составляют 9-10 ГПа [41].

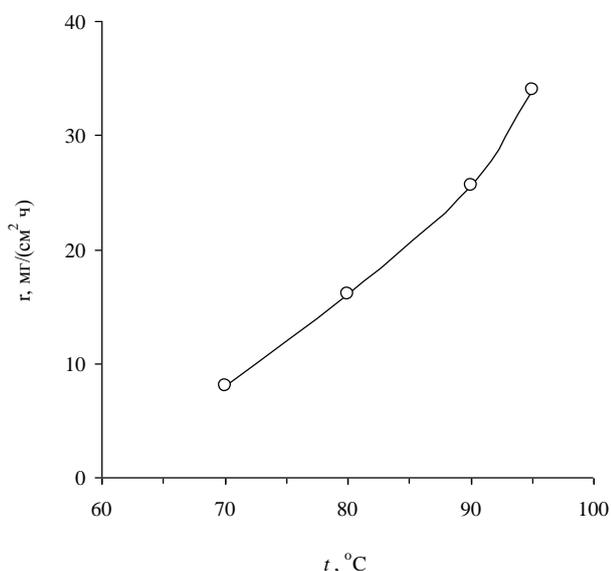


Рис. 2. Скорость осаждения покрытий при различных температурах. Состав раствора, моль/л: NiSO₄ – 0,12, NaH₂PO₂ – 0,36, NH₂CH₂COOH – 0,24, (CH₂)₂(COOH)₂ – 0,28, Pb(CH₃COO)₂ · 10⁻⁵; pH – 5,8

Fig. 2. Deposition rate of coatings at different temperatures. Solution composition, mol/l: NiSO₄ – 0.12, NaH₂PO₂ – 0.36, NH₂CH₂COOH – 0.24, (CH₂)₂(COOH)₂ – 0.28, Pb(CH₃COO)₂ · 10⁻⁵; pH – 5.8

Раствор оптимального состава остается эффективным и при других рабочих температурах

(рис. 2). При этом увеличение температуры позволяет повысить скорость осаждения до 34 мг/см²·ч с сохранением высокого качества покрытий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С привлечением методологии математического планирования эксперимента предложены математические модели, связывающие технологические параметры процесса осаждения покрытий сплавом никель-фосфор (скорость осаждения, изменение pH в процессе осаждения), состав полученных покрытий и их свойства (микротвердость после термообработки) с концентрациями аминокислотной и янтарной кислот и величиной pH в растворе химического никелирования. Полученные уравнения математических моделей в виде уравнений второго порядка демонстрируют сложное и взаимосвязанное влияние исследованных переменных на параметры оптимизации. Проведена многокритериальная оптимизация процесса химического никелирования из раствора, содержащего аминокислотную и янтарную кислоты в качестве лиганда и буфера, с использованием обобщенной функции желательности Харрингтона, установлен оптимальный состав раствора для высокоскоростного формирования качественных покрытий с микротвердостью, соответствующей твердым хромовым покрытиям.

ЛИТЕРАТУРА

1. **El Kaissi Y., Allam M., Koulou A., Galai M., Ebn Touhami M.** Influence of Sodium Acetate on Electroless Ni-P Deposits and Effect of Heat Treatment on Corrosion Behavior. *Internat. J. Chem. Molec. Eng.* 2017. V. 11. N 2. P. 162-167. DOI: 10.5281/zenodo.1129063.
2. **Lin C.J., He J.L.** Cavitation erosion behavior of electroless nickel plating on AISI1045 Steel. *Wear.* 2005. V. 259. P. 154-159. DOI: 10.1016/j.wear.2005.02.099.
3. **Zhang H., Zou J., Lin N., Tang B.** Review on electroless plating Ni-P coatings for improving surface performance of steel. *Surf. Rev. Lett.* 2014. V. 21. N 4. P. 13. DOI: 10.1142/S0218625X14300020.
4. **Taheri R., Oguocha I., Yannacopoulos S.** The tribological characteristics of electroless NiP coatings. *Wear.* 2001. V. 249. N 5. P. 389-396. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00539-7.
5. **Agarwala R.C., Agarwala V.** Electroless alloy/composite coatings: A review. *Sadhana – Acad. Proc. in Eng. Sci.* 2003. V. 28. N 3–4. P. 475–493. DOI: 10.1007/BF02706445.
6. **Acuña J.C., Echeverría F.E.** Electroless deposition of Ni-P deposits and study of the influence of content of phosphorus on the corrosion resistance. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* 2007. V. 42. P. 57-67.

REFERENCES

1. **El Kaissi Y., Allam M., Koulou A., Galai M., Ebn Touhami M.** Influence of Sodium Acetate on Electroless Ni-P Deposits and Effect of Heat Treatment on Corrosion Behavior. *Internat. J. Chem. Molec. Eng.* 2017. V. 11. N 2. P. 162-167. DOI: 10.5281/zenodo.1129063.
2. **Lin C.J., He J.L.** Cavitation erosion behavior of electroless nickel plating on AISI1045 Steel. *Wear.* 2005. V. 259. P. 154-159. DOI: 10.1016/j.wear.2005.02.099.
3. **Zhang H., Zou J., Lin N., Tang B.** Review on electroless plating Ni-P coatings for improving surface performance of steel. *Surf. Rev. Lett.* 2014. V. 21. N 4. P. 13. DOI: 10.1142/S0218625X14300020.
4. **Taheri R., Oguocha I., Yannacopoulos S.** The tribological characteristics of electroless NiP coatings. *Wear.* 2001. V. 249. N 5. P. 389-396. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00539-7.
5. **Agarwala R.C., Agarwala V.** Electroless alloy/composite coatings: A review. *Sadhana – Acad. Proc. in Eng. Sci.* 2003. V. 28. N 3–4. P. 475–493. DOI: 10.1007/BF02706445.
6. **Acuña J.C., Echeverría F.E.** Electroless deposition of Ni-P deposits and study of the influence of content of phosphorus on the corrosion resistance. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia.* 2007. V. 42. P. 57-67.

7. **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. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.03.107.
8. **Kundu S., Das S.K., Sahoo P.** Properties of electroless nickel at elevated temperature—A review. *Procedia Eng.* 2014. V. 97. P. 1698–1706. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.12.321.
9. **Keong K.G., Sha W., Malinov S.** Hardness evolution of electroless nickel–phosphorus deposits with thermal processing. *Surf. Coat. Technol.* 2003. V. 168. P. 263–274. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00209-3.
10. **Buchtík M., Krystýnová M., Másilko J., Wasserbauer J.** The Effect of Heat Treatment on Properties of Ni–P Coatings Deposited on a AZ91 Magnesium Alloy. *Coatings.* 2019. V. 9. N 7. 461. DOI: 10.3390/coatings9070461.
11. **Luo H., Leitch M., Behnamian Y., Ma Y., Zeng H., Luo J-L.** Development of electroless Ni–P/nano-WC composite coatings and investigation on its properties. *Surf. Coat. Technol.* 2015. V. 277. P. 99–106. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.07.011.
12. **Leon C., Garcia-Ochoa E., Garcia-Guerra J.** Annealing temperature effect on the corrosion parameters of autocatalytically produced Ni–P and Ni–P–Al₂O₃ coatings in artificial seawater. *Surf. Coat. Technol.* 2010. V. 205. P. 2425–2431. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.09.035
13. **Ashassi-Sorkhabi H., Es'haghi M.** Corrosion resistance enhancement of electroless Ni–P coating by incorporation of ultrasonically dispersed diamond nanoparticles. *Corros. Sci.* 2013. V. 77. P. 185–193. DOI: 10.1016/j.corsci.2013.07.046.
14. **Guo Z., Keong K.G., Sha W.** Crystallisation and phase transformation behaviour of electroless nickel phosphorus platings during continuous heating. *J. Alloy. Compd.* 2003. V. 358. P. 112–119. DOI: 10.1016/S0925-8388(03)00069-0.
15. **Ashtiani A., Faraji A.S., Amjad Iranaghi S., Faraji A.H.** The study of electroless Ni–P alloys with different complexing agents on Ck45 steel substrate. *Arab. J. Chem.* 2017. V. 10. P. 1541–1545. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.05.015.
16. **Cheng Y.H., Zou Y., Cheng L., Liu W.** Effect of complexing agents on properties of electroless Ni–P deposits. *Mater. Sci. Technol.* 2008. V. 24. N 4. P. 457–460. DOI: 10.1179/174328408X281886.
17. **Jin Y., Yu H., Yang D., Sun D.** Effects of complexing agents on acidic electroless nickel deposition. *Rare Metals.* 2010. V. 29. N 4. P. 401–406. DOI: 10.1007/s12598-010-0138-8.
18. **Osifuye C.O., Popoola A.P.I., Loto C.A., Oloruntoba D.T.** Effect of Bath Parameters on Electroless Ni–P and Zn–P Deposition on 1045 Steel Substrate. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014. V. 9. P. 6074 – 6087.
19. **Sun C., Li J., Fattahpour V., Roostaei M., Mahmoudi M., Zeng H., Luo J.** Insights into the erosion-enhanced corrosion on electroless Ni–P coating from single particle impingement. *Mater. Sci. Corros. Sci.* 2020. V. 166. P. 108422. DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108422.
20. **Wu W., Jiang J.** Effect of plating temperature on electroless amorphous Ni–P film on Si wafers in an alkaline bath solution. *Appl. Nanosci.* 2017. V. 7. N 6. P. 325–333. DOI: 10.1007/s13204-017-0575-x.
21. **Singh A.K., Bajpai V.K., Solanki C.S.** Effect of light on electroless nickel deposition for solar cell applications. *Energy Procedia.* 2014. V. 54. P. 763–770. DOI: 10.1016/j.egypro.2014.07.318.

22. **Ивашкин Е.Г., Трунова И.Г., Плохов С.В., Рогожин В.В., Девяткина Т.И.** Ионообменное извлечение никеля (II) из промывных вод после химической металлизации в аммиачно-цитратных щелочных растворах. *Гальванотехника и обработка пов-ти*. 2020. Т. 28. № 4. С. 63-70. DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_4_63.
23. **Hu B., Sun R., Yu G., Liu L., Xie Z., He X., Zhang X.** Effect of bath pH and stabilizer on electroless nickel plating of magnesium alloys. *Surf. Coat. Technol.* 2013. V. 228. P. 84–91. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.04.011.
24. **Moniruzzaman M., Roy S.** Effect of pH on electroless Ni-P coating of conductive and non-conductive materials. *Int. J. Automot. Mechan. Eng.* 2011. V. 4. P. 481–489. DOI: 10.15282/ijame.4.2011.9.0039.
25. **Rahman A., Jayaganthan R.** Effect of pH values on nanostructured Ni-P films. *Appl. Nanosci.* 2015. V. 5. N 4. P. 493–498. DOI: 10.1007/s13204-014-0342-1.
26. **Ashassi-Sorkhabi H., Rafizadeh S.H.** Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits. *Surf. Coat. Technol.* 2004. V. 176. P. 318–326. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00746-1.
27. **Gu C., Lian J., Li G., Niu L., Zhonghao J.** High corrosion-resistant Ni-P/Ni/Ni-P multilayer coatings on steel. *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 197. N 1. P. 61-67. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.11.004.
28. **Omar R., Oraby E., Abdelrhman Y., Aboraia M.** Effect of glycine as a complex agent on the surface and corrosion properties of Ni-P and Ni-P/Al₂O₃ electroless coating. *Anti-Corros. Methods Mater.* 2020. V. 67. N 6. P. 593-603. DOI: 10.1108/ACMM-06-2020-2318.
29. **Винокуров Е.Г., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д.** Оптимизация состава химических никель-фосфорных покрытий, легированных медью. *Неорг. мат-лы*. 2015. Т. 51. № 8. С. 856-863. DOI: 10.7868/S0002337X15070192.
30. **Tarozaité R., Selskis A.** Electroless nickel plating with Cu²⁺ and dicarboxylic acids additives. *Transact. IMF.* 2006. V. 84. N 2. P. 105–112. DOI: 10.1179/174591906x114471.
31. **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. *Теор. Осн. Хим. технол.* 2020. Т. 54. № 3. С. 354–361. DOI: 10.31857/S0040357120030136.
32. **Винокуров Е.Г., Демидов А.В., Бондарь В.В.** Физико-химическая модель выбора комплексов для растворов хромирования на основе соединений Cr(III). *Коорд. химия*. 2005. Т. 31. № 1. С. 17-21. DOI: 10.1007/s11173-005-0027-0.
33. **Винокуров Е.Г.** Вероятностно-термодинамическая модель выбора лигандов при разработке составов растворов для электроосаждения сплавов и мультивалентных металлов. *Физикохимия пов-ти и защита мат-лов*. 2010. Т. 46. № 5. С. 543–547. DOI: 10.1134/S2070205110050205.
34. **Винокуров Е.Г., Мухаметова Г.М., Васильев В.В., Бурухина Т.Ф., Скопинцев В.Д.** Влияние характеристик комплексных соединений никеля на скорость химического осаждения и состав сплава никель-фосфор. *Теор. Осн. Хим. технол.* 2019. Т. 53. № 4. С. 446–451. DOI: 10.1134/S0040357119040134.
35. **Винокуров Е.Г., Бондарь В.В.** Вероятностная модель выбора лигандов для электроосаждения сплавов. *Теор. Осн. Хим. технол.* 2007. Т. 41. № 4. С. 407-414. DOI: 10.1134/S0040579507040070.
22. **Ivashkin E.G., Trunova I.G., Plokhov S.V., Rogozhin V.V., Devyatkina T.I.** Ion-exchange recovery of Nickel(II) from rinsing water after electroless metallization in ammonia-citrate alkaline solutions. *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti*. 2020. V. 28. N 4, P. 63-70 (in Russian). DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_4_63.
23. **Hu B., Sun R., Yu G., Liu L., Xie Z., He X., Zhang X.** Effect of bath pH and stabilizer on electroless nickel plating of magnesium alloys. *Surf. Coat. Technol.* 2013. V. 228. P. 84–91. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.04.011.
24. **Moniruzzaman M., Roy S.** Effect of pH on electroless Ni-P coating of conductive and non-conductive materials. *Int. J. Automot. Mechan. Eng.* 2011. V. 4. P. 481–489. DOI: 10.15282/ijame.4.2011.9.0039.
25. **Rahman A., Jayaganthan R.** Effect of pH values on nanostructured Ni-P films. *Appl. Nanosci.* 2015. V. 5. N 4. P. 493–498. DOI: 10.1007/s13204-014-0342-1.
26. **Ashassi-Sorkhabi H., Rafizadeh S.H.** Effect of coating time and heat treatment on structures and corrosion characteristics of electroless Ni-P alloy deposits. *Surf. Coat. Technol.* 2004. V. 176. P. 318–326. DOI: 10.1016/S0257-8972(03)00746-1.
27. **Gu C., Lian J., Li G., Niu L., Zhonghao J.** High corrosion-resistant Ni-P/Ni/Ni-P multilayer coatings on steel. *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 197. N 1. P. 61-67. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2004.11.004.
28. **Omar R., Oraby E., Abdelrhman Y., Aboraia M.** Effect of glycine as a complex agent on the surface and corrosion properties of Ni-P and Ni-P/Al₂O₃ electroless coating. *Anti-Corros. Methods Mater.* 2020. V. 67. N 6. P. 593-603. DOI: 10.1108/ACMM-06-2020-2318.
29. **Vinokurov E.G., Morgunov A.V., Skopintsev V.D.** Compositional optimization of chemical copper-doped nickel-phosphorus coatings. *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. N 8. P. 788-792. DOI: 10.7868/S0002337X15070192.
30. **Tarozaité R., Selskis A.** Electroless nickel plating with Cu²⁺ and dicarboxylic acids additives. *Transact. IMF.* 2006. V. 84. N 2. P. 105–112. DOI: 10.1179/174591906x114471.
31. **Vinokurov E.G., Mukhametova G.M., Burukhina T.F., Skopintsev V.D., Meshalkin V.P.** Physicochemical Model of Selection of Complex Compounds for Electroless Metal Plating. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2020. V. 54. N 3. P. 474-481. DOI: 10.1134/S0040579520030136.
32. **Vinokurov E.G., Demidov A.V., Bondar' V.V.** Physicochemical Model for Choosing Complexes for Chromium-Plating Solutions Based on Cr(III) Compounds. *Russ. J. Coord. Chem.* 2005. V. 31. N 1. P. 14-18. DOI: 10.1007/s11173-005-0027-0.
33. **Vinokurov E.G.** Thermodynamic Probability Model of Ligand Selection in Solutions Designed for Electrodeposition of Alloys and Multivalent Metals. *Protect. Metals Phys. Chem. Surf.* 2010. V. 46. N 5. P. 615-619. DOI: 10.1134/S2070205110050205.
34. **Vinokurov E.G., Mukhametova G.M., Vasil'ev V.V., Burukhina T.F., Skopintsev V.D.** Influence of characteristics of nickel complex compounds on the rate of chemical deposition and composition of nickel-phosphorus alloy. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. V. 53. N 4. P. 544-549. DOI: 10.1134/S0040357119040134.
35. **Vinokurov E.G., Bondar' V.V.** Logistic model for choosing ligands for alloy electrodeposition. *Theor. Found. Chem. Eng.* 2007. V. 41. N 4. P. 384-391. DOI: 10.1134/S0040579507040070.

36. **Guo R.H., Jiang S.X., Yuen C.W.M., Ng M.C.F., Lan J.W.** Optimization of electroless nickel plating on polyester fabric. *Fibers Polym.* 2013. V. 14. P. 459–464. DOI: 10.1007/s12221-013-0459-y.
37. **Гокжаев М.Б., Моргунов А.В., Скопинцев В.Д.** Оптимизация состава раствора для получения химических никель-медь-фосфорных покрытий. *Неорган. Мат-лы.* 2008. № 12. С. 1461–1463. DOI: 10.1134/S0020168508120108.
38. **Liu G.J., Zhang W.Q., Yu Z.T., Ning X.** Optimizing of Deposition Speed of Electroless Nickel Plating Coating. *Adv. Mater. Res.* 2011. V. 217-218. P. 897-900. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.217-218.897.
39. **Зиядуллаев М.Э.У., Каримов Р.К., Зухурова Г.В., Абдуразаков А.Ш., Сагдуллаев Ш.Ш.** Оптимизация процесса синтеза 6-нитро-3,4-дигидрохиназолин-4-она. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 48-53. DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6145.
40. **Kundu S., Sahoo P., Das S.** Optimization Studies on Electroless Nickel Coatings. *Internat. J. Manufact., Mater. Mechan. Eng.* 2014. V. 4. P. 1-25. DOI: 10.4018/ijmmme.2014100101.
41. **Графушин Р.В., Винокуров Е.Г., Махина В.С., Бурухина Т.Ф.** Электроосаждение и физико-механические свойства композиционных покрытий на основе хрома с различными модификациями углерода. *Гальванотехника и обработка пов-ти.* 2018. Т. 26. № 2. С. 26-32. DOI: 10.47188/0869-5326_2018_26_2_26.
36. **Guo R.H., Jiang S.X., Yuen C.W.M., Ng M.C.F., Lan J.W.** Optimization of electroless nickel plating on polyester fabric. *Fibers Polym.* 2013. V. 14. P. 459–464. DOI: 10.1007/s12221-013-0459-y.
37. **Gokzhaev M.B., Morgunov A.V., Skopintsev V.D.** Optimizing Solution Composition for the Chemical Deposition of Nickel-Copper-Phosphorus Alloys. *Inorg. Mater.* 2008. V. 44. N 12. P. 1319-1321. DOI: 10.1134/S0020168508120108.
38. **Liu G.J., Zhang W.Q., Yu Z.T., Ning X.** Optimizing of Deposition Speed of Electroless Nickel Plating Coating. *Adv. Mater. Res.* 2011. V. 217-218. P. 897-900. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.217-218.897.
39. **Ziyadullaev M.E., Karimov R.K., Zukhurova G.V., Abdurazakov A.S., Sagdullaev S.S.** Synthesis Optimization of 6-Nitro-3,4-Dihydroquinazoline-4-one. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2020. V. 63. N 7. P. 48-53 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20206307.6145.
40. **Kundu S., Sahoo P., Das S.** Optimization Studies on Electroless Nickel Coatings. *Internat. J. Manufact., Mater. Mechan. Eng.* 2014. V. 4. P. 1-25. DOI: 10.4018/ijmmme.2014100101.
41. **Grafushin R.V., Vinokurov E.G., Makhina V.S., Burukhina T.F.** Электроосаждение и физико-механические свойства композиционных покрытий на основе хрома с различными модификациями углерода. *Galvanotekhnika i Obrabotka Poverkhnosti.* 2018. V. 26. N 2. P. 26-32 (in Russian). DOI: 10.47188/0869-5326_2018_26_2_26.

Поступила в редакцию 11.01.2021
Принята к опубликованию 11.03.2021

Received 11.01.2021
Accepted 11.03.2021