

УДК 615.014.65

С.З. Наурызова^{1*}, М.С. Сатаев², Ш.Т. Кошкарбаева², Г.Ж. Елигбаева¹¹Казахский национальный технический университет им. К. Сатпаева,
Республика Казахстан, г. Алматы²Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова,
Республика Казахстан, г. Шымкент

*E-mail: saule_nauрызova@mail.ru

Получение медьфосфорных покрытий и исследование их микротвердости

В статье приводятся результаты получения медьфосфорных покрытий на поверхности различных материалов. Показана технология нанесения токопроводящих пленок фосфида меди на металлические и диэлектрические материалы с целью получения основы для дальнейшей металлизации. Подготовка поверхности металлических изделий заключалась в механической обработке, обезжиривании и травлении с целью обнажения структуры металла, а диэлектрические поверхности подвергались операциям обезжиривания и травления для обеспечения необходимой шероховатости. Результаты показали, что твердость медьфосфорных пленок превышает как твердость гальванического никеля и хрома, так и твердость химического никеля. Медьфосфорные покрытия, полученные низкотемпературным газофазовым восстановлением поверхностных пленок сульфата меди, состоят из фосфида меди Cu_3P , который придает покрытию повышенную твердость.

Ключевые слова: Химическая металлизация, фосфин, фосфид меди, твердость медьфосфорных покрытий, гальванические покрытия.

S.Z. Nauryzova, M.S. Satayev, Sh.T. Koshkarbayeva, G.Zh. Yeligbayeva
Preparation of the copper-phosphoric coatings and study of their microhardness

The paper represents results of obtaining the copper-phosphorus coatings on the surface of various. Technology of applying conductive copper phosphide films on metal and dielectric materials is shown. Surface preparation of metal products was in mechanical treatment, degreasing and etching with a view to expose the structure of the metal and dielectric surface is subjected to a degreasing and etching to provide the necessary roughness. The results showed that the hardness of the copper-phosphorus coatings is higher than the hardness of nickel and chromium plating and chemical nickel hardness. The copper-phosphorus coatings produced by low-temperature gas-phase reduction of surface copper sulfate films consist of copper phosphide Cu_3P , which imparts increased hardness of coating.

Key words: chemical metallization, phosphine, copper phosphide, hardness of copper-phosphoric coatings, electroplating.

С.З. Наурызова, М.С. Сатаев, Ш.Т. Қошқарбаева, Г.Ж. Елігбаева
Мысфосфор қаптамасын алу және оның микротаттылығын зерттеу

Мысфосфор қаптамасын химиялық жолмен алу әдісі өңделген. Мыс фосфидінің ток өткізетін қабыршақтары металдық және диэлектрлік материалдардың бетіне қондыру технологиясы көрсетілген. Металдан жасалған бұйымдарының беттері механикалық өңдеу, майсыздандыру және қышқыл мен сілтілік өңдеуден өткізіледі, ал диэлектрлік материалдарының беті осындай алдын ала өңдеуден өтіп бұдыр болады және қаптама жақсы жабысады. Нәтижесінде мысфосфорлық қаптамаларының қаттылығы гальваникалық никель мен хром қабыршақтардың және химиялық никель қабыршақтың беріктілігінен асады. Фосфин құрамды газбен беттік аудандағы мыс қосылысын тотықсыздандырып, беттік ауданға жоғары қатты қасиет беретін мыс фосфиді пайда болады.

Түйін сөздер: химиялық металдандыру, фосфин, мыс фосфиді, мысфосфор қаптамаларының қаттылығы, гальваникалық қаптаулар.

Введение

Функциональные свойства деталей и инструментов во многом определяются структурой и свойствами поверхностных слоев. Модификация поверхностных слоев позволяет формировать покрытия, обладающие уникальным сочетанием свойств, которые принципиально отличаются от свойств материалов, обработанных традиционными методами. Нанесение на рабочую поверхность разнородных материалов приводит к формированию принципиально нового композиционного наружного слоя, который обеспечивает готовому изделию его соответствие практически всему комплексу технологических и эксплуатационных требований, включая прочность сцепления образованного слоя с материалом основы, твердость, износ-, тепло- и жаростойкость, жаропрочность, коррозионную стойкость [1]. Замена металла композитами значительно облегчает конструкцию и на порядок увеличивает ресурс узлов и агрегатов.

Металлизированные пластмассы своими физико-механическими и химическими свойствами, а также эксплуатационным поведением сильно отличаются как от пластмасс, так и от металлов. Металлизированные пластические массы сочетают низкую плотность и простоту переработки, присущие полимерам, с такими преимуществами металлов, как электропроводность и высокая поверхностная твердость. Существуют различные способы получения металлизированных пластмасс [2, 3].

Химико-электролитическая металлизация производится путем обработки пластмассовых деталей в растворах, в которых металлические покрытия получают в результате восстановления ионов металла, присутствующего в растворе, под действием восстановителей. Полученный тонкий слой восстановленного металла затем усиливается гальваническим способом до необходимой толщины.

Химическое восстановление металлов на поверхности пластмассы является основной операцией при получении токопроводящего слоя. Для этого предварительно проводятся операции обезжиривания, травления и активирования. Прочность сцепления металлических покрытий с поверхностью пластмассы зависит от способов подготовки поверхности и природы пластмассы. В результате активирования на поверхности пластмассы образуются микроскопические зародыши обычно из палладия или

серебра, которые служат катализаторами последующей реакции химического восстановления металлов [2, 3].

Реакции химического восстановления металлов являются автокаталитическими, т.е. металл, образовавшийся в результате химического восстановления из раствора, катализирует дальнейшую реакцию восстановления этого же металла. Для осаждения необходимо, чтобы растворенный восстановитель был достаточно сильным и активным, а образовавшийся металл действовал на реакцию восстановления как катализатор.

Изучение реакций химического восстановления частиц на границе раздела диэлектрик-раствор, металл-раствор открывает возможность влиять на свойства материала, развитость его поверхности. Для химического осаждения металлов используют различные восстановители: гипофосфит, гидразин, формальдегид, борогидрид, боразины, гидразинборан, а также ионы металлов в низшей степени окисления (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{2+} , Co^{2+}).

Выбор восстановителя определяется главным образом природой осаждаемого металла. Так, например, окисление формальдегида при комнатной температуре катализирует медная поверхность, поэтому формальдегид широко применяют в процессах химического меднения. Гипофосфит в качестве восстановителя используют для получения никелевых и кобальтовых покрытий, так как именно эти металлы обладают в достаточной степени автокаталитическими свойствами [3].

Химические покрытия в зависимости от функциональных свойств осаждают на черные металлы и сплавы, цветные металлы, а также на неметаллические поверхности (пластмасса, керамика, фарфор, стекло) [4]. Перед нанесением химического покрытия поверхность образца должна быть подготовлена соответствующим образом. Характер предварительной обработки поверхности зависит от природы материала, на который осаждается химическое покрытие. Химический способ нанесения покрытий находит применение для металлизации диэлектриков, придавая поверхности электропроводящие свойства.

При восстановлении гипохлоритом в покрытия часто включается фосфор из самого восстановителя. Осаждение таких сплавов представляет значительный интерес, так как это дает возможность изменять в широких преде-

лах свойства покрытий, в частности, увеличивает твердость [5]. Так, при химическом никелировании наряду с никелем в покрытие переходит часть фосфора, входящего в состав гипофосфит иона. Образующаяся при этом фосфидная фаза придает покрытию повышенную твердость по сравнению с чистым никелем. Исходя из этого, такое покрытие можно считать композиционным никелевым покрытием, содержащим в качестве второй фазы фосфида никеля.

Нами разработана технология нанесения токопроводящих пленок фосфида меди на диэлектрические материалы с целью получения основы для дальнейшей металлизации. Данная технология основана на использовании в качестве восстановителя фосфина, который может восстанавливать соединения меди до фосфида.

Целью работы является получение фосфидной пленки на поверхности различных мате-

риалов и исследование ее функциональных свойств.

Эксперимент

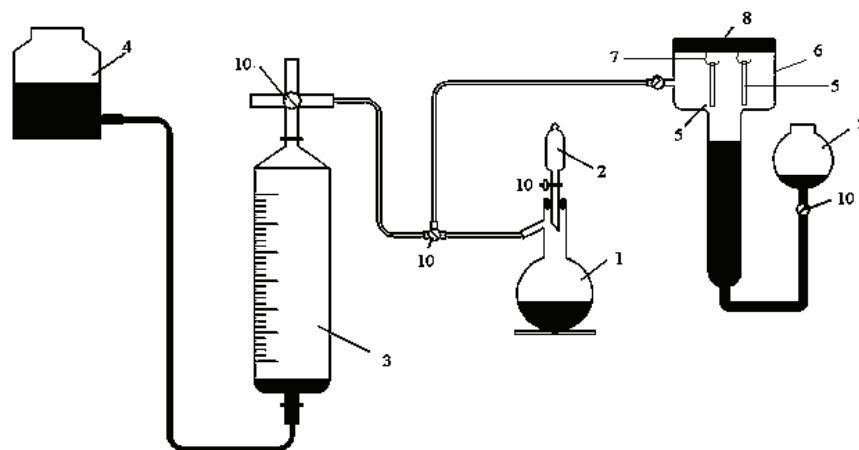
Процесс получения фосфидных пленок состоит из следующих последовательных операций:

- предварительная подготовка образцов, представляющих собой прямоугольные пластины размером 2×4 см, известными в гальванотехнике методами [6];

- смачивание поверхности образцов раствором сульфата меди путем окунания их на 3-5 секунд в раствор, содержащий 200 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При этом на поверхности образца остается пленка раствора толщиной 50-70 мкм.

- обработка поверхности фосфинсодержащим газом.

Для получения медьфосфорных пленок использовалась установка, схема которой приведена на рисунке 1.



1 – реакционный сосуд; 2 – бюретка; 3 – сосуд для сбора фосфинсодержащего газа;
4, 9 – уравнивающие сосуды; 5 – образец; 6 – камера металлизации; 7 – крючки для подвешивания образцов;
8 – крышка камеры; 10 – краники.

Рисунок 1 – Схема установки для получения медьфосфорных пленок

Для этого в реакционный сосуд 1 помещали рассчитанное количество фосфида цинка и из бюретки 2 приливали небольшими порциями 30%-ную серную кислоту. Выделяющийся при этом фосфинсодержащий газ собирали в емкости 3. При этом при помощи уравнивающего сосуда 4 создавали в сборной емкости небольшое разрежение. Образцы 5 помещали в камеру металлизации 6 при помощи крючков 7, установленных на крышке камеры 8. Затем при помощи уравнивающих сосудов 4 и 9 перека-

чивали из сборной емкости 3 необходимое количество газа.

Металлизацию проводили до тех пор, пока не происходило уменьшение объема газа (определялось при помощи изменения объема воды в нижней части камеры).

Непрореагировавшую часть фосфинсодержащего газа обезвреживали путем продувки через слой раствора бихромата калия (на рисунке не показано). В качестве запорной жидкости использовалась вода.

Образцы после камеры металлизации тщательно промывали проточной водой от побочных продуктов реакции металлизации и сушили на воздухе. Обычно процесс заканчивается в течение 7-10 минут.

После окончания реакции остатки непрореагировавшего фосфинсодержащего газа обезвреживали продувкой через раствор дихромата калия [7]. Образец, покрытый пленкой фосфида меди, многократно промывали проточной водой до нейтральной реакции и высушивали на воздухе.

Для определения состава медьфосфорной пленки использовали также метод рентгенофазового анализа.

При этом медьфосфорную пленку наносили на металлические (медь, никель) и неметаллические (полихлорвинил) поверхности.

Микротвердость полученных медьфосфорных покрытий измеряли с помощью электронного программируемого твердомера Темп-2. Твердость определялась по шкале твердости НВ (Бринелля). Абсолютная погрешность по ГОСТу 9031-78 составляла ± 10 НВ. Измерения проводили на образцах из стали и меди.

На стальные образцы для предотвращения контактного выделения меди при окунании в раствор сульфата меди, предварительно наносился слой никеля толщиной 1 мкм.

Для сравнения на образцы наносились гальванические покрытия из никеля и хрома, а также химический никель. Средняя толщина этих покрытий составляла 1 мкм.

Гальваническое никелирование проводили в электролите состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 200 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 140 г/л, NaCl – 20 г/л, H_3BO_3 – 20 г/л, $\text{pH}=5,5$, при плотности тока 2 А/дм², температуре электролита 20-22⁰С.

Гальванический хром осаждали из электролита: CrO_3 – 100 г/л, H_2SO_4 – 1 г/л, плотность тока 30 А/дм².

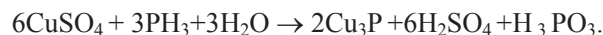
Химическое никелирование проводили в электролите следующего состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 30 г/л, NaH_2PO_2 – 10 г/л, CH_3COONa – 10 г/л, температура электролита 90⁰С.

Толщина медьфосфорной пленки, полученной на основах из меди, составляла 0,5 мкм, а основах из никелированной стали – 0,2-0,25 мкм. Разница в толщине покрытия связана с различной смачиваемостью основ. Так, основа из меди удерживала в два больше раствора, чем основа из никелированной стали.

Результаты и обсуждение

При получении фосфидных фаз восстанов-

лением соединений меди газообразным фосфином протекает реакция образования фосфида меди:



Данную реакцию можно использовать для получения фосфидных пленок на поверхности различных материалов.

Толщина полученной пленки составляет 0,3-0,6 мкм, полублестящая, цвет от темно-серого до черного. Электрическая проводимость покрытий, полученная измерением сопротивления покрытия методом постоянного тока, составила $359 \div 400 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$.

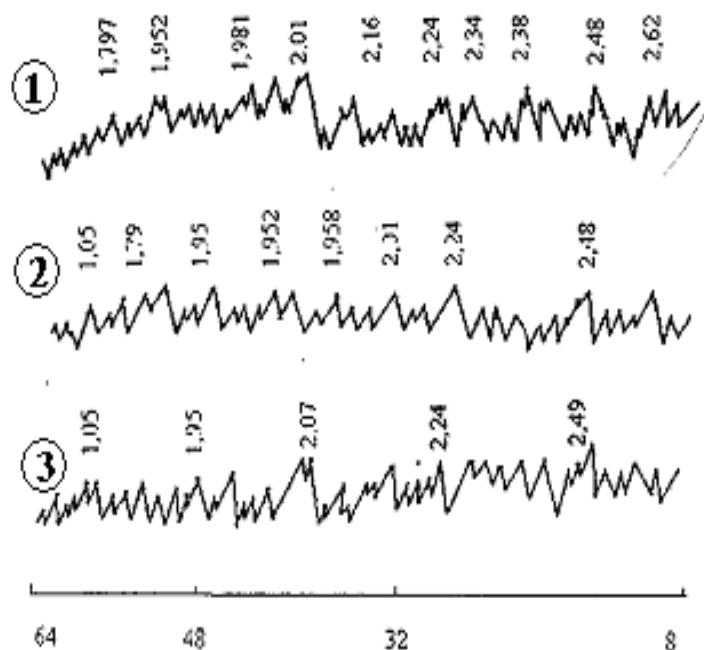
Химическим анализом установлено, что содержание фосфора в пленке 10-12%. Это позволяет идентифицировать полученный фосфид как Cu_3P , где содержание фосфора составляет 12,1 %.

Данные проведенного рентгенофазового анализа, представленные на рисунке 2, показывают, что во всех полученных рентгенограммах наблюдается образование пленки фосфида меди Cu_3P , которому соответствуют дифракционные линии с параметрами межплоскостных расстояний 2,49 Å; 2,01 Å; 1,95 Å; 1,79 Å.

Благодаря включению фосфора химически осажденный никель более стоек к агрессивным средам [8].

Из приведенных в таблице 1 экспериментальных данных следует, что твердость медьфосфорных пленок превышает как твердость гальванического никеля и хрома, так и твердость химического никеля. Этот факт хорошо подтвержден измерениями твердости покрытий, полученных химическим никелированием. Такие покрытия содержат до 10 % фосфида никеля, и именно этим объясняется их высокая твердость по сравнению с никелевыми покрытиями, полученными гальваническим способом [9]. Кроме того, более высокое содержание фосфидов (в данном случае меди) должно обеспечивать соответственно и более высокую твердость в сравнении с покрытиями, полученными путем химического никелирования. Это подтверждается данными эксперимента, приведенными в таблице 1.

На структуру пленок фосфида меди оказывает влияние и материал основы. На основах из меди твердость выше, чем на основах из никелированной стали (соответственно 437 и 319). Возможно, на поверхности стали образуется менее прочная структура частиц фосфида меди.



Основа материалов, на которые осаждена медьфосфорная пленка:
1 – полихлорвинил; 2 – медь; 3 – никель.

Рисунок 2 – Рентгенограммы медьфосфорных пленок

Таблица 1 – Твердость различных видов покрытий на основах из стали и меди

Материал основы	Первый слой покрытия	Второй слой покрытия	Твердость, НВ
сталь	-	-	237
сталь	Гальванический никель	-	250
сталь	Гальванический никель	Гальванический хром	254
сталь	Гальванический никель	Химический никель	260
сталь	Гальванический никель	Фосфид меди	319
медь	-	-	237
медь	Гальванический никель	-	241
медь	Гальванический хром	-	262
медь	Фосфид меди	-	437

Заключение

Разработанный метод позволяет получать покрытия на неметаллических материалах без использования дорогостоящего и дефицитного металла (палладий, серебро), не требует высоких температур, что особенно важно при металлизации нетермостойких полимерных материалов. Если получаемая при этом толщина покрытия недостаточна, то ее можно увеличить

путем химической металлизации или гальваническим методом [10].

Таким образом, медьфосфорные покрытия, полученные низкотемпературным газофазовым восстановлением поверхностных пленок сульфата меди, состоят из фосфида меди Cu_3P , который придает покрытию повышенную твердость. Для получения хорошего сцепления покрытия с основой необходима предварительная обработка поверхности изделия по

принятым в гальванотехнике технологическим схемам. Для металлических изделий это операции механической обработки, обезжиривания и травления с целью обнажения структуры

металла, а для неметаллических изделий – обезжиривание и травление для обеспечения необходимой шероховатости.

Литература

- 1 Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. – М.: Машиностроение, 1990. – 356 с.
- 2 Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. – Л.: Машиностроение, 2002. – 180 с.
- 3 Шалкаускас М., Вашкялис А. Химическая металлизация пластмасс. – Л.: Химия, 1985. – 144 с.
- 4 Петрова Т.П. Химические покрытия // Соросовский образовательный журнал – 2000. – №11. – С. 78-83.
- 5 Сайфуллин Р.С. Композиционные покрытия и материалы. – М.: Химия, 1997. – 356 с.
- 6 Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2-х томах / под ред. М.А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.
- 7 Кошкарбаева Ш.Т., Тобылова А.А., Омашева К.К., Абильдаева К. Металлизация диэлектрических материалов // Труды МНМК: Актуальные проблемы образования, науки и производства. – Шымкент, 2008. – С.39-42.
- 8 Яп. пат. 49-145466, 1982.
- 9 Вишенков С.А. Химические и электротермохимические способы осаждения металлопокрытий. – М.: Машиностроение, 1985. – 488 с.
- 10 Сатаев М.С., Кошкарбаева Ш.Т., Кожакулов Н.К., Наурызова С.З., Тукибаева А.С. Получение поверхностных пленок фосфида меди. // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докл. Т. 3. – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – С. 173.

References

- 1 Borodin I.N. Powder galvanotechnics [*Poroshkovaya gal'vanotekhnika*]. Moscow, 1990. 356 p.
- 2 Il'in V.A. Metallization of dielectrics [*Metallizatsiya dielektrikov*]. Leningrad, 2002 180 p.
- 3 Shalkauskas M., Vashkylis A. Chemical metallization of plastics [*Khimicheskaya metallizatsiya plastmass*]. Leningrad, 1985. 144 p.
- 4 Petrova T.P. Chemical coatings [*Khimicheskie pokrytiya*]. *Sorosovskiy obozrevatel'nyi zhurnal – Soros Educational Journal*, 2000. 11. p. 78-83.
- 5 Sayfullin R.S. Composite coatings and materials [*Kompozitsionnye pokrytiya i materialy*]. Moscow, 1997. 356 p.
- 6 Electroplating in engineering. Edited by Shlugera M.A. [*Galvanicheskie pokrytiya v mashinostroenii*]. Moscow, 1985. 1. 240 p.
- 7 Koshkarbaeva Sh. T., Tobilova A.A., Omasheva K.K., Abildaeva K. Metallization of dielectric materials [*Metallizatsiya dielektricheskikh materialov*]. Proceedings of conf: MNMK: Actual problems of education, science and production. Shymkent, 2008. P.39-42.
- 8 Japan pat. 49-145466, 1982.
- 9 Vishenkov S.A. Chemical and thermochemical methods electro deposition of metal coatings [*Khimicheskie i elektrotermicheskie sposobi osazhdeniya metallopokrytiy*]. Moscow, 1985. 488 p.
- 10 Sataev M.C., Koshkarbaeva Sh.T., Kozhakulova N.K., Nauryzova S.Z., Tukibaeva A.S. Obtaining surface films of copper phosphide [*Poluchenie poverkhnostnykh plenok fosfida medi*]. XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Book of abstr., vol.3. Volgograd: IUNL VolGTU, 2011. p. 173.