

УДК 621.793

С. В. ЯКУБОВСКАЯ¹, Л. В. КУЛЬБИЦКАЯ², Л. В. СУДНИК³,
Н. М. ГУРБО¹, Н. Л. БУДЕЙКО², С. Ю. БАБАСКИНА¹

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОКРЫТИЙ МЕДЬ–ДИОКСИД ТИТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗНОГО ПОРОШКА

¹Белорусский национальный технический университет

²Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси

³Институт порошковой металлургии НАН Беларуси

(Поступила в редакцию 24.12.2009)

Введение. В последнее время исследование и разработка композиционных покрытий (КП), полученных методом химического осаждения из растворов и включающих в себя металлическую матрицу и дисперсный наполнитель (TiO_2 , TiN , Al_2O_3 , SiC и др.), является актуальным и перспективным способом создания многофункциональных (защитных, упрочняющих, антифрикционных и т. д.) покрытий, в том числе инструментального назначения [1–3]. Такие покрытия по совокупности физико-механических, физико-химических и трибологических свойств превосходят одинарные металлические и позволяют значительно повысить качество изделий. Научные исследования и технологические аспекты получения КП относятся в основном к КП на основе никелевой или медной матрицы, осаждаемым на сплошные металлические или диэлектрические поверхности [1, 3, 4]. Для осаждения КП на основе меди предлагаются к использованию те же растворы химического меднения, что и для осаждения медных покрытий [1].

Сведения о получении КП на абразивных порошкообразных материалах методом химического осаждения из растворов практически отсутствуют. В то же время разработка новых КП с высокими защитными, упрочняющими свойствами на алмазных порошках является чрезвычайно актуальной задачей для инструментальной промышленности, что обусловлено всевозрастающими требованиями к качеству алмазного инструмента.

Как показали предварительные исследования, химическая металлизация алмазных порошков сопряжена с рядом трудностей в сравнении с металлизацией ровных поверхностей. В частности, в значительно большей степени проявляется самопроизвольное восстановление меди в объеме раствора. Еще больше провоцирует дестабилизацию раствора введение в него дисперсного наполнителя. Таким образом, одной из основных проблем получения медных и композиционных покрытий на основе меди на алмазных порошках является несовместимость высокой скорости процесса формирования покрытий с высокой стабильностью раствора, что делает неэффективными известные, хорошо зарекомендовавшие себя растворы химического меднения [3, 4].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния природы стабилизирующих добавок на процесс химического осаждения Cu и композиционного Cu-TiO_2 покрытий на поверхность алмазного порошка с целью получения стабильных растворов с достаточно высокой скоростью осаждения покрытий.

Методика эксперимента. Химической металлизации подвергали алмазный синтетический микропорошок АСН 60/40 мкм (ГОСТ 9206-80). Для активации поверхности порошка использовали совмещенный сенсактивирующий раствор состава [5]. Осаждение медного покрытия осуществляли из раствора химического меднения (РХМ), содержащего $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 20 г/л; $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 80 г/л; CH_2O (37%) – 10 г/л; стабилизирующие добавки; рН 12,8.

Осаждение КП проводили из РХМ, в котором находилось 5 г/л TiO_2 анатазной модификации с размером частиц до 1 мкм (РХМС – раствор химического меднения, содержащий ультрадисперсный наполнитель, или суспензия химического меднения).

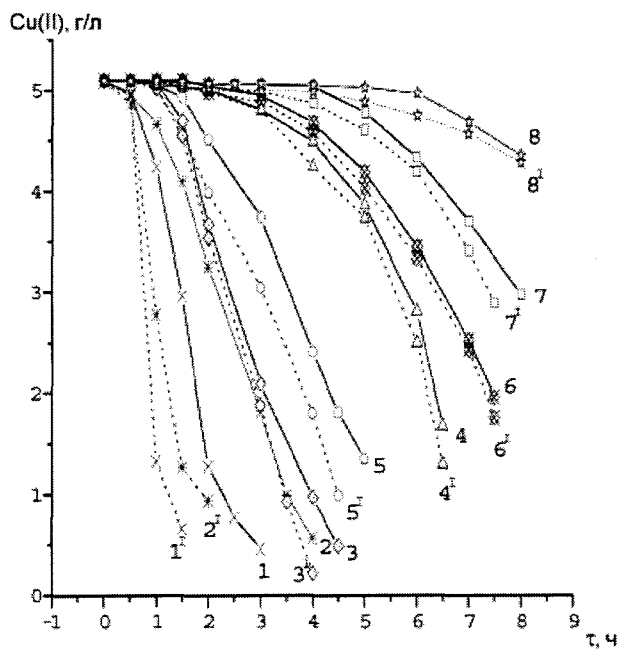
Добавки вводили в количествах, определенных исходя из литературных данных [4] и на основании экспериментального предварительного подбора. Использовали стабилизирующие добавки различной природы: азотсодержащие – гексацианоферриат калия, оксалат аммония; серосодержащие – тиосульфат натрия, тиомочевина; окислители – молибденовая кислота; ПАВ – катионоактивное из класса четвертичных аммониевых солей. Температуру процесса металлизации поддерживали 20–25 °С; продолжительность процесса при постоянном перемешивании составляла 0,3 ч; загрузка – 125 карат/л.

После проведения процесса химического осаждения алмазный порошок с покрытием и свободную металлическую медь (при наличии) отделяли от раствора, промывали методом декантации до нейтральной реакции промывных вод и удаления остаточного количества ультрадисперсного TiO_2 (в случае КП), высушивали при 40 °С. Далее через сито 004 (ГОСТ 6613-86) отсеивали свободную металлическую медь и определяли ее массу. Массу медного или композиционного покрытия находили по разности масс алмазного порошка с покрытием и без после растворения покрытия в азотной кислоте. Содержание TiO_2 в КП определяли исходя из массы дисперсной фазы TiO_2 в полученном азотнокислом растворе после многократной промывки и центрифугирования осадка.

Эффективность работы РХМ, РХМС оценивали по отношению общего количества восстановленной меди к первоначальному содержанию ее в растворе, т. е. по коэффициенту использования меди ($K_{\text{и}}$). Показателем стабильности раствора считали коэффициент эффективного использования меди K_3 (полезный выход металла), оцениваемый отношением восстановленной на поверхности алмазного порошка меди к общему количеству восстановленной меди.

Для ориентировочной оценки влияния вводимых стабилизаторов на стабильность РХМ и среднюю скорость процесса меднения принимали величину $A_{\text{п}}$ [4]:

$$A_{\text{п}} = \left[\frac{V_{\text{ср}} \tau_i}{V_{\text{ср}}^0 \tau_i^0} \right] - 1, \quad (1)$$



Зависимость концентрации ионов меди от времени в РХМ в отсутствие каталитически активной поверхности без дисперсной фазы TiO_2 (1–8); в присутствии TiO_2 (1'–8'); без стабилизирующих добавок (1, 1'); с добавками: молибденовая кислота (2, 2'); оксалат аммония (3, 3'); гексацианоферриат калия (4, 4'); тиомочевина (5, 5'); ПАВ (6, 6'); тиосульфат натрия (7, 7'); смесь гексацианоферриата калия и ПАВ (8, 8')

где $A_{\text{п}}$ – коэффициент полезности добавки; $V_{\text{ср}}$ и τ_i – средняя скорость осаждения покрытия и время индукционного периода саморазложения растворов, содержащих добавку; $V_{\text{ср}}^0$ и τ_i^0 – то же без добавки.

Критерием качества медных и композиционных покрытий служила доля алмазных частиц с покрытием (N, %) и его равномерность, определяемые путем просмотра не менее 50 зерен под микроскопом Биолам.

Результаты и их обсуждение. Как видно из рисунка (кривые 1, 1'), кинетические кривые осаждения меди в объеме из нестабилизированных растворов имеют форму, типичную для автокаталитических гетерогенных реакций, на начальных этапах процесса хорошо описывающуюся уравнением автокаталитической реакции первого порядка [6]. На конечных участках кинетических кривых наблюдается некоторое отклонение от линейной зависимости, соответствующее снижению скорости реакции на поздних стадиях, связанное, возможно, с уменьшением поверхности раздела, на которой локали-

зуется процесс восстановления меди, либо со снижением концентрации ионов меди в растворе. Введение в РХМ диоксида титана способствует, во-первых, уменьшению индукционного периода саморазложения раствора; во-вторых, увеличению скорости начальных этапов восстановления меди в растворе и снижению на поздних стадиях. В целом присутствие наполнителя приводит к значительному снижению устойчивости растворов химического меднения. Вероятно, микро-частицы дисперсной фазы служат центрами нуклеации, облегчающими образование зародышей металлической меди [4].

Из рисунка видно (кривые 2, 2'–7, 7'), что процесс образования и роста зародышей в объеме как РХМ, так и РХМС тормозится в присутствии различных стабилизирующих добавок. Несмотря на различие природы исследуемых добавок, объединительной особенностью их действия является то, что они тормозят образование зародышей меди на начальной стадии реакции, приводя к увеличению индукционного периода появления частиц меди и к уменьшению их количества. Сравнительная оценка кинетических кривых самопроизвольного восстановления меди в РХМ и РХМС показала, что наибольший стабилизирующий эффект проявляют серосодержащая добавка (тиосульфат натрия) и ПАВ (рисунок, кривые 7, 7', 6, 6').

Положительно заряженные мицеллы катионоактивного ПАВ сорбируются на поверхности растущих частиц меди, создают защитный слой, препятствующий их росту, а также приводят к уменьшению отрицательного заряда частиц либо к их перезарядке, чем способствуют торможению не только стадии образования зародышей металлической фазы, но и последующих стадий осаждения. Причем различие контуров кинетических кривых, а также соответствующих значений концентраций меди во времени с использованием ПАВ в РХМ и РХМС в ряду исследуемых добавок минимальное. Это свидетельствует о том, что в растворах, содержащих ПАВ, влияние дисперсной фазы, инициирующее их саморазложение, наименьшее.

Согласно полученным данным, одновременное введение нескольких добавок различной природы оказывает супераддитивное действие на торможение процесса образования частиц меди в объеме РХМ и РХМС. Как видно из рисунка (кривые 8, 8'), совместное использование гексацианоферриата калия и катионоактивного ПАВ в РХМС позволяет повысить стабильность растворов ~ в 5–7 раз. Очевидно, такой эффект достигается в том числе и за счет их адсорбции на поверхности инертных частиц TiO_2 , снижая поверхностную энергию частиц и соответственно возможность участия в зародышеобразовании Cu .

В табл. 1 представлены результаты влияния природы стабилизирующих добавок на характеристики процесса осаждения медного покрытия на поверхности алмазного порошка. Откуда видно, что использование стабилизирующих добавок приводит к снижению коэффициента использования меди (K_{μ}), обусловленному понижением средней скорости процесса меднения, а также, к снижению доли алмазных частиц с медным покрытием. Вместе с тем значение K_3 увеличивается, указывая на повышение стабильности растворов.

Таблица 1. Влияние природы стабилизирующих добавок в РХМ на процесс химического осаждения медных покрытий на поверхности алмазного порошка

Стабилизирующая добавка, г/л	K_{μ}	K_3	A_n	$N, \%$
—	1	0,87	—	75–85
$Na_2S_2O_3$ (0,001)	0,73	1,00	1,32	55–60
$K_3[Fe(CN)_6]$ (1)	0,90	0,98	1,11	60–65
H_2MoO_4 (0,02)	0,52	0,95	0,53	45–50
$(NH_4)_2C_2O_4$ (20)	0,58	0,96	1,02	55–60
NH_2CSNH_2 (0,02)	0,57	0,96	0,97	65–70
ПАВ (0,02)	0,75	0,97	1,27	70–75
ПАВ (0,01) + $Na_2S_2O_3$ (0,001)	0,70	1,00	2,13	60–70
ПАВ (0,01) + $K_3[Fe(CN)_6]$ (1)	0,78	1,00	2,19	70–80
ПАВ (0,01) + $(NH_4)_2C_2O_4$ (20)	0,75	1,00	2,05	70–80
ПАВ (0,01) + NH_2CSNH_2 (0,02)	0,72	1,00	1,93	70–75

Независимо от природы добавок для всех РХМ $A_{\text{п}} > 0$, что свидетельствует об их полезности [4], т. е. присутствие исследуемых стабилизирующих добавок позволяет осаждать больше металла в условиях наибольшей стабильности раствора. Наилучшие результаты показали РХМ, включающие $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и ПАВ, для которых $A_{\text{п}} > 1$. Следует отметить, что в отличие от других добавок, при введении которых в растворы меднения наблюдается одновременное понижение $K_{\text{и}}$ и доли алмазных частиц с покрытием, добавка $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ обеспечивает самый высокий коэффициент использования меди и достаточно низкий процент покрытых медью зерен алмаза. Как показали результаты микроскопических исследований, присутствие этой добавки в РХМ приводит к агломерации частиц меди и, как следствие, к получению неравномерной пленки покрытия, приводящей к снижению доли алмазных частиц с покрытием.

Как видно из табл. 1, использование рассматриваемых стабилизирующих добавок в сочетании с ПАВ позволяет практически полностью решить проблему восстановления меди в объеме в процессе осаждения медного покрытия ($K_3 = 1$). Однако и в этом случае значения $K_{\text{и}} < 1$, а доля покрытых медью поверхности алмазных частиц не превышает 80%. Полученные результаты свидетельствуют о необходимости подбора для РХМ и РХМС ускоряющих и увеличивающих сцепление покрытия с основой добавок.

В табл. 2 представлены результаты влияния природы стабилизирующих и других добавок на характеристики процесса осаждения композиционного покрытия Cu-TiO_2 на поверхности алмазного порошка. Кроме стабилизирующих добавок, в РХМС вводили добавку, сочетающую в себе функции стабилизатора и ускорителя (карбонат натрия), а также добавки (хлорид никеля, добавка 2), повышающие адгезию покрытия с основой [4, 7].

Таблица 2. Влияние природы стабилизирующих и других добавок в РХМС на процесс химического осаждения композиционных покрытий Cu-TiO_2 на поверхности алмазного порошка

Добавки			$K_{\text{и}}$	K_3	$V_{\text{ср}}$, г/м ² ·ч	N, %	Содержание TiO_2 в КП, мас.%
ускоряющая, г/л	стабилизирующая, г/л	увеличивающая сцепление, г/л					
—	—	—	1,0	0,53	—	70–75	3,9
—	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,001)	—	0,72	0,95	5,6	45–55	4,4
—	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,001)	NiCl_2 (3)	0,68	0,97	5,3	50–60	4,2
—	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,001)	Добавка 2 (2)	0,66	0,97	5,2	55–65	4,0
—	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1)	—	0,88	0,89	6,9	50–60	4,8
—	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1)	NiCl_2 (3)	0,81	0,91	6,3	50–60	4,6
—	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1)	Добавка 2 (2)	0,96	0,90	7,5	60–70	4,9
Na_2CO_3 (3)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,001)	NiCl_2 (3)	0,99	1,00	8,1	95–100	5,4
—	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1) + ПАВ (10)	Добавка 2 (2)	0,95	0,98	7,7	80–90	5,1
Na_2CO_3 (3)	$\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1 г/л) + ПАВ (0,01)	Добавка 2 (2)	1,00	1,00	9,8	95–100	6,0

Полученные данные свидетельствуют о том, что присутствие в РХМС стабилизирующих добавок, ультрадисперсной фазы TiO_2 способствуют снижению не столько $K_{\text{и}}$, сколько K_3 , также снижается доля алмазных частиц с покрытием. Тем не менее, иницирующая способность наполнителя к самопроизвольному восстановлению меди в объеме раствора в данном случае проявляется гораздо слабее чем при проведении процесса из раствора без стабилизаторов (величина K_3 значительно превышает соответствующую величину в РХМС без стабилизаторов).

Согласно табл. 2, взаимное влияние различных добавок, в том числе и добавок одного действия, может приводить к разным результатам. Так, добавки повышающие адгезию покрытия с основой (NiCl_2 , добавка 2) позволяют повысить долю алмазных частиц с покрытием в процессе формирования КП. При этом NiCl_2 всегда снижает скорость металлизации, что согласуется с литературными данными [4, 7], и коэффициент использования меди независимо от природы используемого стабилизатора. Предложенная добавка 2, включающая катион, который оказывает положительное влияние на адгезию КП с поверхностью алмаза, и анион, входящий в состав наиболее эффективных ускорителей осаждения меди в смеси с тиосульфатом, понижает скорость процесса, тогда как эта же добавка в присутствии $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ способствует повышению скорости.

Как видно из табл. 2, совместное присутствие в РХМС стабилизирующих ($K_3[Fe(CN)_6]$ + ПАВ), ускоряющих (Na_2CO_3) и увеличивающих сцепление покрытия с основой (добавка 2) добавок позволяет исключить образование меди в объеме, а также обеспечить достаточно высокую скорость процесса осаждения КП и хорошее качество покрытия. Тиосульфат в сочетании с хлоридом никеля в присутствии добавки ускорителя процесса осаждения (Na_2CO_3) также позволяет получать КП хорошего качества с достаточно высокой скоростью металлизации. Анализ полученных данных (табл. 2) показал, что количество включаемого в покрытие наполнителя зависит не столько от состава и количества содержащихся в РХМС добавок, сколько от скорости осаждения КП, а именно от скорости осаждения на каталитическую поверхность восстанавливаемой меди.

Установлено, что свойства КП зависят от состава РХМС. Согласно микроскопическим исследованиям, в растворах с гексацианоферриатом калия и ПАВ покрытие получается достаточно светлым и мелкодисперсным; тиосульфатные растворы дают более темное и крупнозернистое покрытие.

Таким образом, природа стабилизирующих добавок оказывает влияние на степень повышения устойчивости растворов, а также на среднюю скорость процесса осаждения Cu и композиционных Cu–TiO₂ покрытий и их качество. Выбраны наиболее эффективные стабилизирующие ($K_3[Fe(CN)_6]$ + ПАВ), ускоряющие (Na_2CO_3) и увеличивающие сцепление покрытия с основой (добавка 2) добавки, сочетание которых позволяет из стабильных растворов получать на алмазных порошках композиционные покрытия Cu–TiO₂ хорошего качества с достаточно высокой скоростью.

Литература

1. Петрова М. // Trans. Inst. Metal Finish. 2004. Vol. 82, N 1–2. P. 43–50.
2. Борисенко А. И., Гусева И. В. Получение композиционных покрытий методом химического осаждения. Л.: Наука, 1979.
3. Сайфуллин Р. С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977.
4. Шалкаускас М. И., Вашкялис А. Ю. Химическая металлизация пластмасс. Л.: Химия, 1985.
5. Патент РФ № 8058. Раствор для активирования поверхности неметаллических материалов / Якубовская С. В., Кульбицкая Л. В., Корбит А. А.
6. Свиридов В. В., Воробьева Т. Н., Гаевская Т. В., Степанова Л. И. Химическое осаждение металлов из водных растворов. Мн.: БГУ, 1987.
7. Вишенков С. А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975.

S. V. YAKUBOVSKAYA, L. V. KULBITSKAYA, L. V. SUDNIK, N. M. GURBO, N. L. BUDEIKO, S. Y. BABASKINA

EFFECT OF STABILIZING ADDITIVE NATURE ON COPPER-TITANIUM DIOXIDE COATING FORMATION ON DIAMOND POWDER SURFACE

Summary

The effect of stabilizing additives on copper and copper-based composition coatings' deposition on diamond powder surface has been studied. It has been found that these additives improve stability of solutions and affect the average deposition rate for Cu and Cu–TiO₂ coatings, as well as their quality. The most efficient additives ensuring deposition of high-quality Cu–TiO₂ coating on diamond powder with sufficient rate, have been selected.