

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-2-29-38>

ИССЛЕДОВАНИЕ КЛЮЧЕВЫХ ФАКТОРОВ ДЛЯ МИНИМИЗАЦИИ ШЕРОХОВАТОСТИ ХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ Ni – P И Ni – Cu – P

© Евгений Геннадьевич Винокуров^{1,2,3*}, Чингиз Радикович
Гайнетдинов¹, Роман Владимирович Графушин¹,
Владимир Дмитриевич Скопинцев⁴, Владимир Витальевич
Васильев¹, Татьяна Федоровна Бурухина¹

¹ Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Россия, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9;
*e-mail: vin-62@mail.ru

² Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина, РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский пр-т,
д. 31.

³ Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Россия, 125190, Москва, ул. Усиевича, д. 20.

⁴ Московский государственный медико-стоматологический университет имени А. И. Евдокимова, Россия, 127473, Москва,
ул. Делегатская, д. 20/1.

*Статья поступила 22 августа 2023 г. Поступила после доработки 12 сентября 2023 г.
Принята к публикации 19 декабря 2023 г.*

Шероховатость поверхности покрытий в существенной степени определяет их функциональные свойства и эффективность. В работе представлены результаты исследования влияния основных технологических параметров на шероховатость химических покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P. Ключевые факторы, влияющие на шероховатость покрытий, определяли методом Тагучи. В экспериментах варьировали различные параметры процесса нанесения покрытий: концентрацию компонентов в растворе, pH, температуру, время осаждения. Установлено, что шероховатость поверхности линейно увеличивается в зависимости от толщины покрытий. В наибольшей степени на развитие шероховатости влияют концентрация гипофосфита натрия и величина pH. Выявлено, что наименьшая шероховатость наблюдается при концентрациях гипофосфита натрия и соли меди 0,358 и 0,0012 моль/л, pH 5,8 и температуре 90 °С. Скорость развития шероховатости поверхности для покрытий Ni – P и Ni – Cu – P в оптимальных условиях составляет 0,68 и 0,97 %/мкм (до оптимизации — 6,72 %/мкм). Полученные результаты могут быть использованы для совершенствования методики снижения шероховатости покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P и, соответственно, повышения функциональности, износостойкости и качества покрытий.

Ключевые слова: химическое осаждение; покрытия Ni – P и Ni – Cu – P; шероховатость; оптимизация; метод Тагучи.

STUDY OF CRUCIAL FACTORS FOR MINIMIZING THE ROUGHNESS OF CHEMICAL COATINGS WITH Ni – P AND Ni – Cu – P ALLOYS

© Evgeny G. Vinokurov^{1,2,3*} Chingiz R. Gainetdinov¹ Roman V. Grafushin¹
Vladimir D. Skopintsev⁴ Vladimir V. Vasilev¹ Tatyana F. Burukhina¹

¹ Mendeleev University of Chemical Technology, 9, Miusskaya pl., Moscow, 125047, Russia; *e-mail: vin-62@mail.ru

² Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS, 31, Leninsky prosp., Moscow, 119071, Russia.

³ All-Russian Institute for Scientific and Technical Information, RAS, 20, ul. Usievicha, Moscow, 125190, Russia.

⁴ Evdokimov Moscow State University of Medicine and Dentistry, 20/1, ul. Delegatskaya, Moscow, 127473, Russia.

Received August 22, 2023. Revised September 12, 2023. Accepted December 19, 2023.

The surface roughness of coatings has a significant impact on their functional properties and efficiency. We present the results of studying the effect of the main technological parameters on the roughness of chemical coatings with Ni – P and Ni – Cu – P alloys. The key factors affecting the roughness of coatings were determined by the Taguchi method. Parameters of the coating process were varied in the experiments: concentration of components in solution, pH, temperature, and the time of deposition. It is found that the surface roughness increases linearly with the thickness of coatings. The concentration of sodium hypophosphite and pH value have the greatest influence on the development of roughness. It is shown that the lowest roughness is observed at concentrations of sodium hypophosphite and copper salt 0.358 and 0.0012 mol/liter, pH 5.8 and temperature 90 °C. The rate of the surface roughness development for Ni – P and Ni – Cu – P coatings under optimal conditions is 0.68 and 0.97 %/μm (before optimization — 6.72 %/μm). The obtained results can be used to improve the methodology for reducing the roughness of coatings with Ni – P and Ni – Cu – P alloys and, accordingly, to improve the functionality, wear resistance and quality of coatings.

Keywords: chemical deposition; Ni – P and Ni – Cu – P coatings; roughness; optimization; Taguchi method.

Введение

Покрyтия сплавом Ni – P благодаря своим механическим, физическим, электрическим свойствам, а также стойкости к коррозии и износу широко применяют в машино-, автомобиле- и судостроении, аэрокосмической отрасли, химической, электротехнической, электронной, горнодобывающей, нефтяной и газовой промышленности и др. [1].

Осаждение покрытий трехкомпонентными сплавами Ni – M – P (M = Co, Fe, Mo, W, Sn, Cu, Ag и др.) — наиболее эффективный метод изменения химических и физических свойств покрытия [2]. Так, покрытия тройным сплавом Ni – W – P по твердости, износостойкости и термической стабильности превосходят бинарные Ni – P-осадки [2, 3]. Тройной сплав Ni – Sn – P с низким содержанием Sn обладает повышенной коррозионной стойкостью и термической стабильностью [4, 5]. Сплав Ni – Ag – P характеризуется повышенной износостойкостью и теплопроводностью [6]. Осаждение покрытий сплавом Ni – Cu – P улучшает их гладкость, яркость, коррозионную стойкость, твердость и износостойкость [4, 7 – 9].

Важное значение для использования покрытий имеет шероховатость поверхности. Пониженная шероховатость обеспечивает лучший контакт, что повышает эффективность теплопередачи, уменьшает время прирабатываемости поверхностей, уменьшает коэффициент трения и величину износа, снижает контактное сопротивление. От шероховатости и морфологии поверхности зависит пористость химических покрытий Ni – P [10 – 12]. Установлено, что шероховатость покрытий увеличивается с ростом шероховатости поверхности подложки [13]. Кроме того, нанесение Ni – P-покрытия повторяет профиль поверхности подложки, но не заполняет промежутки между неровностями поверхности [14].

Для оптимизации параметров шероховатости Ni – P-покрытий можно использовать метод Тагучи. Выявлено, что концентрации гипофосфита натрия в диапазоне 10 – 24 г/л и ионов никеля в диапазоне концентраций смеси сульфата и хлорида никеля (1:1) 30 – 50 г/л оказывают значительное влияние на параметры шероховатости [15]. В меньшей степени влияет температура раствора. Отметим, что покрытия с наименьшей шероховатостью получены при концентрациях гипофосфита натрия и сульфата + хлорида никеля (1:1) 17 и 30 г/л.

Исследование шероховатости покрытий при осаждении тройного сплава Ni – Ag – P показало, что введение ионов серебра до 5 – 7 мг/л уменьшает шероховатость покрытий, а дальнейшее увеличение концентрации вызывает ее быстрый рост [6]. Однако в данном случае осаждение покрытий проводилось при постоянной продолжительности обработки, но при различных значениях других технологических параметров (состава раствора, температуры), что должно формировать покрытия различной толщины. Следовательно, полученные результаты носят дискуссионный характер и не позволяют надежно установить влияние технологических параметров на развитие шероховатости покрытий.

Цель работы — исследование влияния основных технологических параметров (концентрации ионов гипофосфита и меди, pH, температуры) на шероховатость покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P.

Материалы, методика, оборудование

Осаждение покрытий. Использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а., в качестве материала подложки для нанесения покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P — образцы размером 20 × 20 × 1 мм из коррозионно-стойкой в горячей азотной кислоте (1:1) нержавеющей стали 20X13N4Г9 (состав стали, % масс.: Fe — 73,2;

Cr — 14,2; Mn — 8,6; Si — 1,8; Ni — 1,1; Cu — 0,8; S — <0,02; C — 0,15 – 0,3; P — <0,05 (химический состав определен экспериментально методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа)).

В табл. 1 приведены данные о процедурах предварительной обработки подложки и нанесения покрытий, на рис. 1 представлена диаграмма изменения шероховатости образцов после различных этапов механической обработки (шлифования и полировки).

Состав раствора и условия осаждения для нанесения покрытий выбраны в соответствии с данными для глицинатно-сукцинатного раствора [16, 17]. Наиболее важные параметры (концентрации гипофосфита натрия и сульфата меди, pH, температура) варьировали, другие поддерживали постоянными при нанесении покрытия.

В табл. 2 приведены состав раствора и условия химического осаждения покрытий. Начальное значение pH раствора устанавливали добавлением 20 %-ного раствора H₂SO₄ или NaOH. Осаждение покрытий проводили в термостатируемом (±1 °C) стакане (объем — 250 мл, удельная загрузка — 0,27 – 0,30 дм²/л).

Измерение шероховатости. Шероховатость поверхности (R_z , R_a) определяли с помощью портативного профилометра TIME TR100 (Китай) (длина среза — 0,8 мм, скорость перемещения — 1 мм/с, длина трассы сканирования — 6 мм). Измерение шероховатости стальной основы и покрытий повторяли по 5 – 7 раз и находили

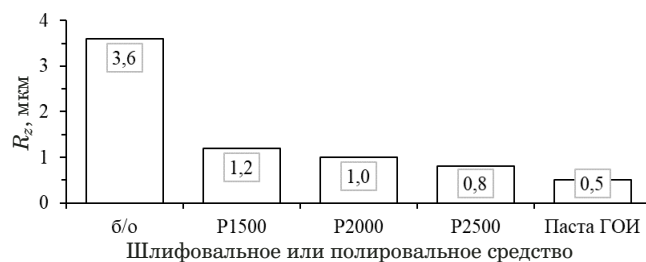


Рис. 1. Диаграмма изменения шероховатости поверхности R_z на различных этапах шлифования и полирования

Fig. 1. Diagram of changes in the surface roughness R_z at different stages of grinding and polishing

медианное значение. Поскольку шероховатость исходных образцов была различна, а также учитывая, что $R_z \approx kR_a$, то в качестве характеристики шероховатости использовали относительную величину

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{100(R_z - R_z^0)}{R_z^0} \approx \frac{100(R_a - R_a^0)}{R_a^0}.$$

Для каждого эксперимента проводили не менее четырех определений $\Delta R/R$ и затем находили медианное значение, которое использовали для построения математических моделей и оптимизации условий осаждения покрытий с наименьшей шероховатостью.

Для нанесения покрытия использовали образцы, R_z которых находилась в пределах 0,5 – 1,5 мкм.

Таблица 1. Процедуры предварительной подготовки образцов и химического осаждения покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P

Table 1. Procedures of preliminary sample preparation and chemical deposition of Ni – P and Ni – Cu – P alloy coatings

Процедура	Условия
Шлифование и полирование	Наждачная бумага на основе карбида кремния (P1000, P1200, P1500, P2000), паста ГОИ (Cr ₂ O ₃), «венская известь»
Промывка	Дистиллированная вода (5 мин), ультразвук
Сушка	Комнатная температура
Обезжиривание	CCl ₄ (5 мин), ацетон (5 мин), комнатная температура, ультразвук
Промывка	Дистиллированная вода (5 мин), комнатная температура, ультразвук
Щелочное обезжиривание	Щелочной раствор (г/л: NaOH — 40, Na ₂ CO ₃ — 20, Na ₃ PO ₄ — 40, Na ₂ SiO ₃ — 4), 70 – 80 °C (10 мин), ультразвук
Промывка	Дистиллированная вода (5 мин) дважды, комнатная температура, ультразвук
Сушка	85 – 90 °C
Определение массы образца без покрытия	Комнатная температура
Химическое осаждение покрытий	(80 – 90) ± 1 °C, pH 5,0 – 6,0
Промывка	Дистиллированная вода (1 мин) дважды, ультразвук (5 мин), комнатная температура
Промывка	Этанол — ацетон (1:1), 1 мин
Сушка	85 – 90 °C
Определение массы образца с покрытием	Комнатная температура

Таблица 2. Состав раствора и условия для осаждения покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P**Table 2.** Composition of the solution and conditions for the deposition of Ni – P and Ni – Cu – P alloy coatings

Компоненты	Состав раствора		Условия осаждения покрытий		
	Концентрация		pH	Температура, °C	Время осаждения, мин
моль/л	г/л				
NiSO ₄ · 7H ₂ O	0,12	33,6	5,2 – 6,4	80 – 90	30 – 100
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	0,18 – 0,36	19 – 38			
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0 – 0,0024	0 – 0,6			
HGly	0,30	31,4			
H ₂ Succ	0,20	23,6			
Pb(Ac) ₂ · 2H ₂ O	10 ⁻⁵				

Таблица 3. Управляемые факторы и их уровни**Table 3.** Controlled factors and their levels

Управляемые факторы	Единицы измерения	Уровень		
		1	2	3
Концентрация NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O (A)	моль/л	0,179	0,269	0,358
	г/л	19	28,5	38
Концентрация CuSO ₄ · 5H ₂ O (B)	моль/л	0	0,0012	0,0024
	г/л	0	0,3	0,6
pH (C)		5,2	5,8	6,4
Температура (D)	°C	80	85	90

Химический состав, плотность и толщина покрытий. Химический состав покрытий определяли фотометрическим методом (фосфор в форме фосфорно-ванадиево-молибденовой гетерополикислоты [18], медь в форме комплекса с красителем пикрамин-эпсилон [19]) после полного растворения покрытия в растворе азотной кислоты (1:1).

Плотность покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P находили по уравнению

$$\rho_{\text{NiP}} = 8,75 - 0,0833w(P),$$

полученному по данным стандарта ASTM B733-15.

На основе массы покрытия, его плотности, площади образца и продолжительности осаждения рассчитывали толщину d (мкм) и скорость осаждения r (мкм/ч) покрытий.

Планирование эксперимента. Планирование эксперимента, основанное на математических методах и статистическом анализе данных, позволяет определить/контролировать переменные, которые могут влиять на его результаты, и исключить нежелательные факторы. Это дает возможность получить максимально точные результаты при минимальном количестве испытаний [20 – 22].

Для статистического анализа, позволяющего определить значимые переменные в развитии

шероховатости покрытий и оптимизировать технологические параметры, применяли метод планирования экспериментов Тагучи [23, 24]. Метод основан на экспериментах с ортогональной матрицей, обеспечивающей значительно меньшую дисперсию результатов при оптимальной настройке параметров управления технологическим процессом. В такой матрице все параметры варьируются для одновременного учета их прямого воздействия и взаимодействий, влияющих на выходную характеристику.

Для факторов, варьируемых на трех уровнях (табл. 3), выбрали ортогональную матрицу, приведенную в табл. 4.

В методе Тагучи используют статистический показатель — отношение сигнал/шум S/N , представляющее собой логарифмическую функцию желаемого выходного сигнала. Показатель служит в качестве целевой функции для оптимизации и традиционно измеряется в децибелах. Соотношение S/N учитывает среднее значение и варибельность и определяется как отношение среднего значения (сигнала) к стандартному отклонению (шуму).

Соотношение S/N зависит от качественных характеристик оптимизируемого продукта (тех-

Таблица 4. Ортогональная матрица планирования испытаний, дополненная экспериментами в центре плана

Table 4. Orthogonal test planning matrix, supplemented with experiments in the center of the plan

№	A	B	C	D
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1
0	2	2	2	2

нологического процесса). Применяют следующие категории S/N :

$$(S/N)_{LB} = -10 \lg \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2 \right) -$$

чем ниже, тем лучше;

$$(S/N)_{HB} = -10 \lg \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) -$$

чем выше, тем лучше;

$$(S/N)_{NB} = 10 \lg \frac{\bar{y}^2}{s^2}, \quad \bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i,$$

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 -$$

номинально лучший.

Здесь y_i , n , s^2 — результат, количество повторений и дисперсия в i -м эксперименте.

С помощью S/N можно прогнозировать оптимальное сочетание факторов процесса, которое максимизирует соответствующее соотношение сигнал/шум. В случае минимизации шероховатости необходимо использовать категорию LB (чем ниже, тем лучше).

Обсуждение результатов

Установлено, что R_a подложки и покрытия при химическом никелировании часто практически идентичны [13, 14]. Показано также, что существует переходная шероховатость подложки, при которой шероховатость покрытий и основы неидентичны [14].

Предполагается, что покрытие не нарушает морфологию поверхности подложки, однако осажденные покрытия нередко имеют сфероидаль-

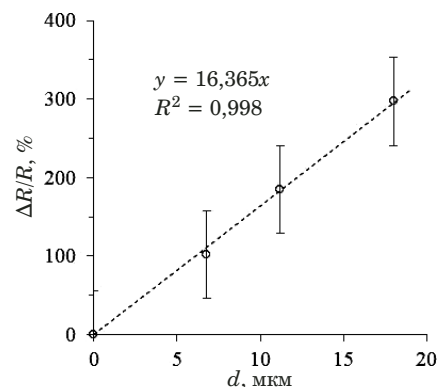


Рис. 2. Зависимость относительного показателя шероховатости $\Delta R/R$ от толщины получаемого покрытия d

Fig. 2. Dependence of the relative roughness index $\Delta R/R$ on the thickness of the obtained coating (d)

ный характер поверхности. При нанесении покрытий на их поверхности в течение некоторого времени могут задерживаться пузырьки выделяющегося водорода, включаться компоненты раствора или образовавшиеся в объеме раствора продукты реакций, в том числе субмикронные частицы металлического никеля [25, 26]. Эти факторы должны оказывать влияние на развитие шероховатости покрытий с увеличением их толщины.

На рис. 2 представлена зависимость относительного показателя шероховатости от толщины получаемого покрытия. Видно, что шероховатость прямо пропорционально меняется в зависимости от толщины покрытия.

С увеличением продолжительности осаждения и, соответственно, толщины покрытия на поверхности накапливаются различные дефекты, что приводит к росту шероховатости покрытий. Для ранжирования значимости факторов, влияющих на шероховатость покрытий, и оптимизации процесса химического осаждения покрытий для достижения минимальной шероховатости целесообразно использовать величину $(\Delta R/R)/d$, характеризующую относительную скорость изменения шероховатости с ростом толщины покрытия (среднее изменение шероховатости в расчете на 1 мкм покрытия).

Анализ отношения сигнал/шум. В табл. 5 приведены экспериментальные результаты определения химического состава и скорости осаждения покрытий, основного параметра оптимизации $(\Delta R/R)/d$ и соответствующие соотношения S/N .

Поскольку экспериментальная схема ортогональна, можно выделить влияние каждого параметра при нанесении покрытия на разных уровнях. Например, среднее отношение S/N для фактора A на уровнях 1 – 3 рассчитывали путем усреднения S/N или экспериментов 1 – 3, 4 – 6 и

Таблица 5. Результаты определения химического состава (w_P , w_{Cu}), скорости осаждения покрытий (r), основного параметра оптимизации ($(\Delta R/R)/d$) и соответствующих соотношений S/N

Table 5. Results of determining the chemical composition (w_P , w_{Cu}), coating deposition rate (r), the main optimization parameter ($(\Delta R/R)/d$), and the corresponding S/N ratio

№	w_P , % масс.	w_{Cu} , % масс.	r , мкм/ч	$(\Delta R/R)/d$, %/мкм	S/N , дБ
1	4,58	0,00	8,87	10,15	-20,13
2	4,39	6,77	12,64	4,22	-12,51
3	2,72	8,86	13,39	13,22	-22,42
4	3,81	0,00	24,77	2,50	-7,97
5	3,31	2,91	15,63	7,17	-17,10
6	4,98	4,89	18,93	3,37	-10,55
7	4,21	0,00	21,82	9,18	-19,25
8	5,60	2,08	22,81	1,05	-0,44
9	5,03	2,84	17,21	0,93	0,63
0	3,86	2,10	18,32	6,72	-16,54

Таблица 6. Среднее значение S/N по уровням факторов и ранги

Table 6. The average value of S/N by factor levels and ranks

Показатель		A	B	C	D
Уровень	1	-18,35	-15,78	-10,37	-12,20
	2	-11,87	-10,02	-6,61	-14,10
	3	-6,35	-10,78	-19,59	-10,28
Δ (max – min)		12,00	5,00	12,98	3,82
Ранг		2	3	1	4
Общее среднее S/N		-12,19			

7–9 соответственно. Среднее S/N для каждого уровня других факторов вычисляли аналогичным образом.

Среднее значение S/N для каждого уровня факторов A, B, C и D и для всех девяти испытаний, а также ранги, основанные на дельта-статистике (оценивает разность между самым высоким и самым низким средними значениями для каждого фактора, которые сравнивают относительную величину эффектов), приведены в табл. 6 (ранг 1 присваивается фактору с самым высоким значением дельта, ранг 2 — второму по величине значению дельта и т.д.).

Зависимости параметра оптимизации и отношения сигнал/шум от уровней управляемых факторов (основной эффект) приведены на рис. 3, на рис. 4 — взаимодействие между исследуемыми факторами. Отметим, что если линия для определенного фактора на графике основного эффекта близка к горизонтальной, то этот фактор не оказывает существенного влияния. Фактор, для которого линия имеет наибольший наклон, будет наиболее значимым.

Получили, что фактор C (pH, ранг 1) оказывает значительное влияние на развитие шерохо-

ватости поверхности покрытий (для оптимальных условий pH раствора должно составлять 5,8). Фактор A (концентрация гипофосфита натрия, ранг 2) также существенно влияет на шероховатость: с ростом концентрации гипофосфита натрия развитие шероховатости покрытий уменьшается, что, вероятно, связано с увеличением содержания фосфора в покрытии и переходом к смеси аморфной и микрокристаллической фаз или полностью к аморфному состоянию сплава [27]. Фактор B (концентрация сульфата меди, ранг 3) оказывает меньшее влияние на развитие шероховатости. Тем не менее уменьшение шероховатости наблюдается при концентрации сульфата меди 0,0012 моль/л (0,3 г/л). Фактор D (температура раствора, ранг 4) в наименьшей степени влияет на шероховатость покрытия.

Изменение хода или пересечение линий на графиках взаимодействия (см. рис. 4) характеризует сильное взаимодействие факторов. Установили, что существует значительное взаимодействие между факторами A и B, B и C, D и A, D и B, D и C. В то же время взаимодействие между A и C можно считать умеренным.

Таким образом, факторы A (концентрация гипофосфита натрия), B (концентрация сульфата меди) и C (pH раствора) в наибольшей степени влияют на развитие шероховатости покрытий. При этом оптимальную комбинацию факторов можно представить как A3B2C2D3.

Дисперсионный анализ. Основная цель дисперсионного анализа — выделить область вариаций, вызванных каждым фактором, относительно общей вариации, наблюдаемой в результатах, а также выяснить процентный вклад факторов в управление шероховатостью покрытий. Вклад рассчитывали путем деления суммы квадратов между группами каждого фактора на общую сумму квадратов. Результаты представлены в

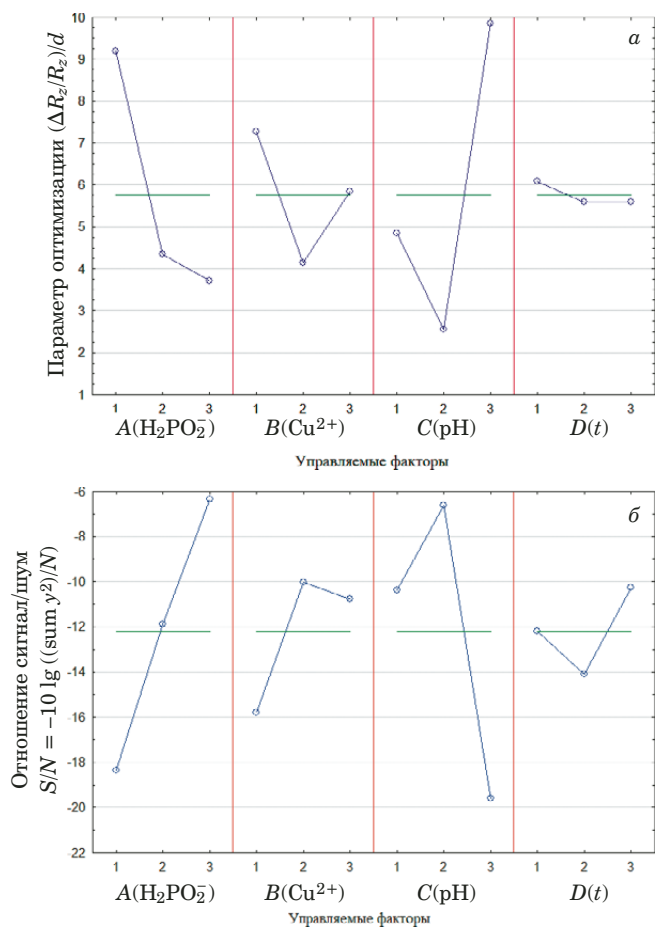


Рис. 3. Зависимости параметра оптимизации $(\Delta R_2/R_2)/d$ (a) и отношения сигнал/шум S/N (б) от уровней управляемых факторов

Fig. 3. Dependences of the optimization parameter $(\Delta R_2/R_2)/d$ (a) and signal-to-noise ratio S/N (b) on the levels of controlled factors

табл. 7. Видно, что влияние факторов A и C на развитие шероховатости покрытий максимально. Вклад фактора B можно считать умеренным. Влияние фактора D в пределах экспериментального диапазона ничтожно.

Подтверждающий тест. С использованием найденной оптимальной комбинации уровней исследуемых факторов проводили проверочный тест улучшения эксплуатационных характеристик покрытий. Покрытие сплавом Ni – Cu – P

Таблица 7. Результаты дисперсионного анализа для S/N
Table 7. ANOVA results for S/N

Фактор	Степени свободы	Сумма квадратов между группами	Дисперсия между средними группами	Вклад	Ранг
A	2	216,5755	108,2877	38,3	2
B	2	58,8567	29,4283	10,4	3
C	2	267,9132	133,9566	47,4	1
D	2	22,0747	11,0374	3,9	4
Всего	8	565,4201	70,6776	100,0	

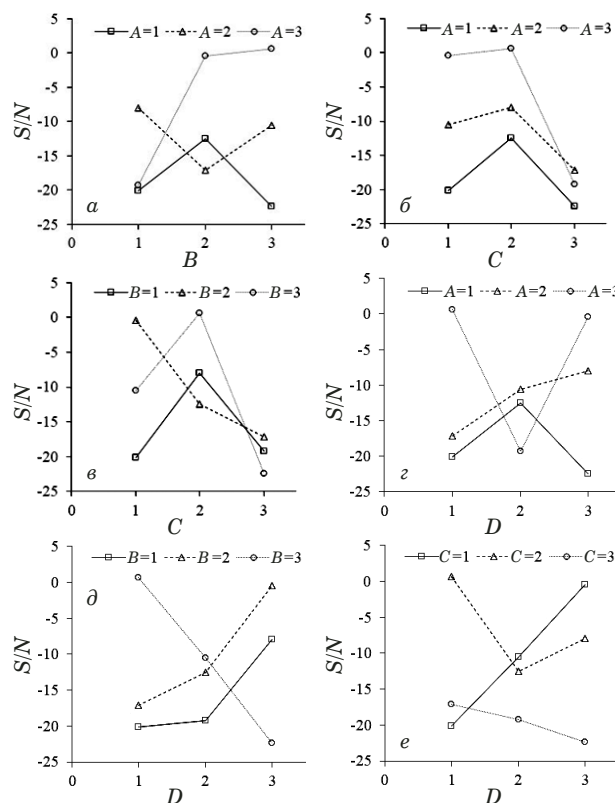


Рис. 4. Изменения S/N при взаимодействии факторов B и A (a), C и A (б), C и B (в), D и A (г), D и B (д), D и C (е)

Fig. 4. Changes in S/N during the interaction of factors B and A (a), C and A (b), C and B (c), D and A (d), D and B (e), D and C (f)

формировалось в условиях, соответствующих сочетанию факторов A3B2C2D3. Скорость осаждения составляла 29 мкм/ч, содержание фосфора и меди в покрытии — 4,9 и 2,2 % масс.

Расчетное соотношение S/N в оптимальных условиях с использованием предполагаемого оптимального уровня технологических факторов вычисляли следующим образом:

$$(S/N)_{\text{opt}} = (S/N)_m + \sum_{i=1}^k [(S/N)_i - (S/N)_m],$$

где $(S/N)_m$ — общее среднее соотношение S/N ; $(S/N)_i$ — среднее соотношение S/N на оптималь-

Таблица 8. Результаты подтверждающего эксперимента

Table 8. Results of the confirmation test

Характеристика покрытия	Начальные (A2B2C2D2)	Условия	
		Прогноз	Оптимальные (A3B2C2D3) Эксперимент
$\Delta R_z/R_z, \%$	123		28,6
$d, \text{мкм}$	18,3		29,4
$(\Delta R_z/R_z)/d, \%/ \text{мкм}$	6,72	0,68	0,97
$S/N, \text{дБ}$	-16,55	3,32	0,26
Улучшение соотношения сигнал/шум (S/N)		19,87	16,81

ном уровне i -го фактора тестирования; k — количество исследуемых факторов.

В табл. 8 приведены расчетные и фактические оценки величины S/N в условиях использования оптимальной комбинации факторов.

Ожидаемое улучшение соотношения сигнал/шум составило 19,87 дБ. Экспериментальное улучшение соотношения S/N — 16,81 дБ, что означает уменьшение шероховатости примерно на 85 % и позволяет расценивать его как значительное улучшение.

На основе $(S/N)_{\text{opt}}$ вычисляли также ожидаемую скорость развития шероховатости поверхности покрытий. Она составила 0,68 %/мкм, что близко к экспериментальному значению (0,97 %/мкм) и значительно (на 85 %) лучше, чем при условиях до оптимизации.

Заключение

Проведенные исследования с использованием метода Тагучи для оптимизации факторов процесса химического нанесения покрытий сплавами Ni – P и Ni – Cu – P показали, что существует возможность значительного снижения шероховатости покрытий. Выявили, что при увеличении толщины покрытия шероховатость линейно возрастает. Для минимизации шероховатости целесообразно использовать параметр $(\Delta R/R)/d$, характеризующий относительную скорость изменения шероховатости с ростом толщины покрытия (среднее изменение шероховатости в расчете на 1 мкм покрытия). Наибольшее влияние на развитие шероховатости покрытий оказывают концентрация гипофосфита натрия (фактор A) и величина pH (фактор C), тогда как концентрация сульфата меди (фактор B) вносит умеренный вклад, а температура электролита (фактор D) на шероховатость практически не влияет. Оптимальные уровни факторов при нанесении покрытий для достижения минимальной шероховатости можно представить в виде A3B2C2D3. Наименьшая шероховатость покрытий соответствует концентрациям гипофосфита натрия и соли меди

0,358 и 0,0012 моль/л, pH 5,8 и температуре 90 °С. Скорость осаждения покрытий в этих условиях составляет 29 мкм/ч (содержание в покрытии фосфора и меди — 4,9 и 2,2 % масс.).

Подтверждающий тест показал улучшение соотношения сигнал/шум до 16,81 дБ, что означает уменьшение шероховатости примерно на 85 %. Ожидаемая и экспериментальная скорости развития шероховатости поверхности покрытий в оптимальных условиях составили 0,68 и 0,97 %/мкм, что значительно лучше, чем до оптимизации (6,72 %/мкм).

Финансирование

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета института (учреждения, организации). Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Riedel W. Electroless nickel plating. — Stevenage, Hertfordshire: Finishing Publications, 1991. — 398 p.
- Balaraju J. N., Ezhil Selvi V., William Grips V. K., et al. Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni – P based alloys / Electrochimica Acta. 2006. Vol. 52. P. 1064 – 1074. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.07.001
- Kundu S., Das S., Sahoo P. Friction and wear behavior of electroless Ni – P – W coating exposed to elevated temperature / Surfaces and Interfaces. 2019. Vol. 14. P. 192 – 207. DOI: 10.1016/j.surfin.2018.12.007
- Georgieva J., Armyanov S. Electroless deposition and some properties of Ni – Cu – P and Ni – Sn – P coatings / Journal of Solid State Electrochemistry. 2007. Vol. 11. P. 869 – 876. DOI: 10.1007/s10008-007-0276-6
- Popoola A. P. I., Loto C. A., Osifuye C. O., et al. Corrosion and wear properties of Ni-Sn-P ternary deposits on mild steel via electroless method / Alexandria Engineering Journal. 2016. Vol. 55. P. 2901 – 2908. DOI: 10.1016/j.aej.2016.06.018
- Nur Ariffah M. S., Nurulakmal M. S., Anasyida A. S., et al. Surface roughness, wear and thermal conductivity of ternary electroless Ni – Ag – P coating on copper substrate / Mater. Res. Express. 2020. Vol. 7. N 2. DOI: 10.1088/2053-1591/ab71c4

7. Гокжаев М. Б., Моргунов А. В., Скопинцев В. Д. Оптимизация состава раствора для получения никель-медь-фосфорных покрытий / Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 12. С. 1461 – 1463.
8. Виокуров Е. Г., Моргунов А. В., Скопинцев В. Д. Оптимизация состава химических никель-фосфорных покрытий, легированных медью / Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 8. С. 859. DOI: 10.7868/S0002337X15070192
9. Виокуров Е. Г., Жигунов Ф. Н., Моргунов А. В. и др. Осаждение химических покрытий никель – фосфор и никель – фосфор – медь из глицинатных растворов / Гальванотехника и обработка поверхности. 2015. Т. 23. № 3. С. 40 – 46.
10. Deng H., Moller P. Effects of the substrate surface morphology on the porosity of electroless nickel coatings / Transactions of the Institute of Metal Finishing. 1993. Vol. 71. P. 142 – 147.
11. Beer C. F. Improving the corrosion resistance of electroless nickel deposits / Surface Technology. 1981. Vol. 12. N 1. P. 89 – 92. DOI: 10.1016/0376-4583(81)90139-4
12. Deng H., Moller P. Effects of Pretreatment on the structure and properties of electroless nickel coatings / Plating and Surface Finishing. 1994. Vol. 81. P. 73 – 77.
13. Ernst P., Wadsworth I., Marshall G. Porosity of electroless nickel coatings investigated using different porosity tests and their application / Transactions of the IMF. 1997. Vol. 75. N 5. P. 194 – 199. DOI: 10.1080/00202967.1997.11871171
14. Taheri V., Oguocha I., Yannacopoulos S. The tribological characteristics of electroless NiP coatings / Wear. 2001. Vol. 249. P. 389 – 396. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00539-7
15. Sahoo P. Optimization of electroless Ni – P coatings based on multiple roughness characteristics / Surface and Interface Analysis. 2008. Vol. 40. N 12. P. 1552 – 1561.
16. Виокуров Е. Г., Гридчин С. Н., Мухаметова Г. М. и др. Протонированный комплекс бис-глицин никеля — эффективный прекурсор для химического осаждения сплава никель — фосфор / Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 5. С. 567 – 577. DOI: 10.31857/S0040357121040163
17. Мухаметова Г. М., Виокуров Е. Г., Бурухина Т. Ф. и др. Многокритериальная оптимизация состава раствора комплексных соединений никеля с глицином и янтарной кислотой для химического осаждения сплава Ni – P / Известия вузов. Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. № 5. С. 88 – 97. DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6359
18. Шарло Г. Методы неорганической химии. Количественный анализ неорганических соединений. — М.: Химия, 1965. — 866 с.
19. Дедков Ю. М., Колузанова В. П., Киракоян А. К. Спектрофотометрическое определения меди с пикрамино-эпсилон / Журнал аналитической химии. 1970. Т. 25. № 8. С. 1482 – 1487.
20. Ермаков С. М., Семенчиков Д. Н. О методах оптимизации в задачах планирования эксперимента / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. С. 72 – 77. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-72-77
21. Григорьев Ю. Д. Q-оптимальные и близкие к ним планы эксперимента для полиномиальной регрессии на отрезке / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86. № 5. С. 65 – 72. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-5-65-72
22. Орлов А. И. Метод статистических испытаний в прикладной статистике / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 5. С. 67 – 79. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-5-67-79
23. Taguchi G. Introduction to quality engineering: designing quality into products and processes. — Tokyo: Asian Productivity Organization, 1990. — 191 p.
24. Ross P. J. Taguchi techniques for quality engineering. 2nd ed. — New York: McGraw-Hill Professional, 1995. — 329 p.
25. Петухов И. В. Влияние концентрации компонентов раствора химического никелирования на топографию и микрорельеф Ni – P покрытий / Электрохимия. 2008. Т. 44. № 2. С. 161 – 172.
26. Петухов И. В., Семенова В. В., Медведева Н. А. и др. Влияние времени осаждения на процессы формирования Ni – P покрытий / Вестник Пермского университета. Химия. 2011. № 3. С. 47 – 56.
27. Biswas A., Das S., Sahoo P. Correlating tribological performance with phase transformation behavior for electroless Ni – (high)P coating / Surface and Coatings Technology. 2017. Vol. 328. P. 102 – 114. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.08.043

REFERENCES

1. Riedel W. Electroless nickel plating. — Stevenage, Hertfordshire: Finishing Publications, 1991. — 398 p.
2. Balaraju J. N., Ezhil Selvi V., William Grips V. K., et al. Electrochemical studies on electroless ternary and quaternary Ni – P based alloys / Electrochimica Acta. 2006. Vol. 52. P. 1064 – 1074. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.07.001
3. Kundu S., Das S., Sahoo P. Friction and wear behavior of electroless Ni – P – W coating exposed to elevated temperature / Surfaces and Interfaces. 2019. Vol. 14. P. 192 – 207. DOI: 10.1016/j.surfin.2018.12.007
4. Georgieva J., Armanov S. Electroless deposition and some properties of Ni – Cu – P and Ni – Sn – P coatings / Journal of Solid State Electrochemistry. 2007. Vol. 11. P. 869 – 876. DOI: 10.1007/s10008-007-0276-6
5. Popoola A. P. I., Loto C. A., Osifuye C. O., et al. Corrosion and wear properties of Ni-Sn-P ternary deposits on mild steel via electroless method / Alexandria Engineering Journal. 2016. Vol. 55. P. 2901 – 2908. DOI: 10.1016/j.aej.2016.06.018
6. Nur Ariffah M. S., Nurulakmal M. S., Anasyida A. S., et al. Surface roughness, wear and thermal conductivity of ternary electroless Ni – Ag – P coating on copper substrate / Mater. Res. Express. 2020. Vol. 7. N 2. DOI: 10.1088/2053-1591/ab71c4
7. Gokzhaev M. B., Morgunov A. V., Skopintsev V. D. Optimizing solution composition for the chemical deposition of nickel-copper-phosphorus alloys / Inorganic Materials. 2008. Vol. 44. N 12. P. 1319 – 1321. DOI: 10.1134/S0020168508120108
8. Vinokurov E. G., Morgunov A. V., Skopintsev V. D. Compositional optimization of chemical copper-doped nickel-phosphorus coatings / Inorganic Materials. 2015. Vol. 51. N 8. P. 788 – 792. DOI: 10.1134/S0020168515070195
9. Vinokurov E. G., Zhigunov F. N., Morgunov A. V., et al. Deposition of nickel-phosphorus and nickel-phosphorus-copper chemical coatings from glycinate solutions / Galvanotekhn. Obrab. Poverkhn. 2015. Vol. 23. N 3. P. 40 – 46 [in Russian].
10. Deng H., Moller P. Effects of the substrate surface morphology on the porosity of electroless nickel coatings / Transactions of the Institute of Metal Finishing. 1993. Vol. 71. P. 142 – 147.
11. Beer C. F. Improving the corrosion resistance of electroless nickel deposits / Surface Technology. 1981. Vol. 12. N 1. P. 89 – 92. DOI: 10.1016/0376-4583(81)90139-4
12. Deng H., Moller P. Effects of Pretreatment on the structure and properties of electroless nickel coatings / Plating and Surface Finishing. 1994. Vol. 81. P. 73 – 77.
13. Ernst P., Wadsworth I., Marshall G. Porosity of electroless nickel coatings investigated using different porosity tests and their application / Transactions of the IMF. 1997. Vol. 75. N 5. P. 194 – 199. DOI: 10.1080/00202967.1997.11871171
14. Taheri V., Oguocha I., Yannacopoulos S. The tribological characteristics of electroless NiP coatings / Wear. 2001. Vol. 249. P. 389 – 396. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00539-7
15. Sahoo P. Optimization of electroless Ni – P coatings based on multiple roughness characteristics / Surface and Interface Analysis. 2008. Vol. 40. N 12. P. 1552 – 1561.
16. Vinokurov E. G., Gridchin S. N., Mukhametova G. M., et al. Protonated nickel bis-glycine chelate: effective precursor for electroless deposition of nickel – phosphorus alloy / Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. Vol. 55. N 5. P. 870 – 879. DOI: 10.1134/S0040579521040345
17. Mukhametova G. M., Vinokurov E. G., Burukhina T. F., et al. Multicriteria optimization of the composition of a solu-

- tion of complex nickel compounds with glycine and succinic acid for chemical deposition of Ni – P alloy / *Izv. Vuzov*. 2021. Vol. 64. N 5. P. 88 – 97 [in Russian]. DOI: 10.6060/ivkkt.20216405.6359
18. **Sharlo G.** Methods of inorganic chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds. — Moscow: Khimiya, 1965. — 866 p. [in Russian].
 19. **Dedkov Yu. M., Koluzanova V. P., Kirakoyan A. K.** Spectrophotometric determination of copper with picramine-epsilon / *Journal of Analytical Chemistry*. 1970. Vol. 25. N 8. P. 1482 – 1487 [in Russian].
 20. **Ermakov S. M., Semenchikov D. N.** On optimization methods in the problems of experiment design / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2019. Vol. 85. N 1. P. 72 – 77 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-I-72-77
 21. **Grigoriev Yu. D.** Q-optimal experimental designs and close to them experimental designs for polynomial regression on the interval / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2020. Vol. 86. N 5. P. 65 – 72 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2020-86-5-65-72
 22. **Orlov A. I.** Statistical simulations method in applied statistics / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2019. Vol. 85. N 5. P. 67 – 79 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-5-67-79
 23. **Taguchi G.** Introduction to quality engineering: designing quality into products and processes. — Tokyo: Asian Productivity Organization, 1990. — 191 p.
 24. **Ross P. J.** Taguchi techniques for quality engineering. 2nd ed. — New York: McGraw-Hill Professional, 1995. — 329 p.
 25. **Petukhov I. V.** Effect of concentration of chemical nickel plating solution components on topography and microrelief of Ni – P coatings / *Élektrokhiimiya*. 2008. Vol. 44. N 2. P. 161 – 172 [in Russian].
 26. **Petukhov I. V., Semenova V. V., Medvedeva N. A., et al.** Effect of deposition time on the processes of Ni – P coatings formation / *Vestn. Perm. Univ.* 2011. N 3. P. 47 – 56 [in Russian].
 27. **Biswas A., Das S., Sahoo P.** Correlating tribological performance with phase transformation behavior for electroless Ni – (high)P coating / *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 328. P. 102 – 114. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.08.043