



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
C23C 18/50 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018116598, 04.05.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.05.2018

Дата регистрации:
11.01.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 04.05.2018

(45) Опубликовано: 11.01.2019 Бюл. № 2

Адрес для переписки:

125047, Москва, Миусская пл., 9, Российский
химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева, патентно-лицензионный
отдел

(72) Автор(ы):

Скопинцев Владимир Дмитриевич (RU),
Винокуров Евгений Геннадьевич (RU),
Жигунов Федор Николаевич (RU),
Невмятулина Хадия Абдрахмановна (RU),
Перевалов Валерий Павлович (RU),
Зув Кирилл Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Российский
химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева" (РХТУ им. Д.И.
Менделеева) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2592601 C1, 27.07.2016. RU
2343222 C1, 10.01.2009. CN 102168261 A,
31.08.2011. CN 101781761 A, 21.07.2010.

(54) СПОСОБ ХИМИЧЕСКОГО НАНЕСЕНИЯ АНТИФРИКЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химическому нанесению металлических покрытий из сплавов на основе никеля и может найти применение в машиностроении, приборостроении, авиастроении для создания коррозионностойких и износостойких покрытий. Способ включает выдержку изделий в водном растворе, содержащем соли никеля, меди и свинца, гипофосфит натрия, глицин, ортофосфорную кислоту, тетраборат натрия и фталоцианинат меди, модифицированный карбоксифенильными группами, при следующем соотношении компонентов, моль/л: соль никеля 0,075-0,125, соль меди 0,0008-0,0008, соль свинца $(0,6-1,2) \cdot 10^{-5}$, гипофосфит натрия 0,28-0,40, глицин 0,10-0,40, ортофосфорная кислота 0,10-0,30, тетраборат

натрия 0,05-0,10, модифицированный фталоцианинат меди $2 \cdot 10^{-4}-5 \cdot 10^{-4}$. Нанесение покрытия проводят при перемешивании, температуре раствора 70-90°C и pH 6,5-8. Модифицирование фталоцианината меди осуществляют обработкой 4-бензилдиазония карбоксилатом при его доле от массы фталоцианината от 3 до 30%. Техническим результатом является повышение антифрикционных свойств покрытий в условиях сухого трения. Полученное покрытие характеризуется пониженным коэффициентом трения по стали и пониженным износом контртела в трибологическом контакте. 2 з.п. ф-лы, 1 табл., 8 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
C23C 18/50 (2018.08)

(21)(22) Application: **2018116598, 04.05.2018**

(24) Effective date for property rights:
04.05.2018

Registration date:
11.01.2019

Priority:

(22) Date of filing: **04.05.2018**

(45) Date of publication: **11.01.2019** Bull. № 2

Mail address:

**125047, Moskva, Miusskaya pl., 9, Rossijskij
khimiko-tehnologicheskij universitet imeni D.I.
Mendeleeva, patentno-litsenzionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Skopintsev Vladimir Dmitrievich (RU),
Vinokurov Evgenij Gennadevich (RU),
Zhigunov Fedor Nikolaevich (RU),
Nevmyatullina Khadiya Abdrakhmanovna (RU),
Perevalov Valerij Pavlovich (RU),
Zuev Kirill Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Rossijskij
khimiko-tehnologicheskij universitet imeni D.I.
Mendeleeva" (RKHTU im. D.I. Mendeleeva)
(RU)**

(54) **METHOD OF CHEMICAL APPLICATION OF ANTIFRICTION COATING**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to the chemical deposition of metallic coatings from nickel-based alloys and can be used in mechanical engineering, instrument making, and aircraft building to create corrosion-resistant and wear-resistant coatings. Method includes the exposure of products in an aqueous solution containing salts of nickel, copper and lead, sodium hypophosphite, glycine, orthophosphoric acid, sodium tetraborate and copper phthalocyanate modified with carboxyphenyl groups, in the following ratio of components, mol/l: nickel salt 0.075–0.125, copper salt 0.0008–0.0008, lead salt $(0.6–1.2) \cdot 10^{-5}$, sodium hypophosphite 0.28–0.40, glycine 0.10–0.40,

orthophosphoric acid 0.10–0.30, sodium tetraborate 0.05–0.10, modified copper phthalocyanate $2 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-4}$. Coating is carried out with stirring, the temperature of the solution 70–90 °C and pH 6.5–8. Modification of copper phthalocyanate is carried out by treating 4-benzylidiazonium with carboxylate with a fraction of the phthalocyanate mass from 3 to 30 %.

EFFECT: technical result is an increase in the antifriction properties of coatings under conditions of dry friction; coating obtained is characterized by a reduced coefficient of friction on steel and a reduced wear of the counterbody in tribological contact.

3 cl, 1 tbl, 8 ex

Изобретение относится к химическому нанесению металлических покрытий из сплавов на основе никеля и может найти применение в машиностроении, приборостроении и авиастроении для создания покрытий, сочетающих высокие антикоррозионные свойства и способность противостоять износу в условиях сухого трения (антифрикционные свойства).

Известен способ химического нанесения покрытий сплавом никель-медь-фосфор из водного раствора, содержащего, моль/л: сульфат, хлорид или ацетат никеля 0,075-0,125, сульфат, хлорид или ацетат меди 0,0008-0,0016, гипофосфит натрия 0,28-0,40, янтарную кислоту 0,08-0,12, малоновую кислоту 0,10-0,20, аминоксусную кислоту (глицин) 0,07-0,25, нитрат или ацетат свинца $(0,6-1,2) \cdot 10^{-5}$, при pH 6,3-7,0 и температуре 87-96°C. Из этого раствора осаждают покрытия, содержащие 7,2-8,7% фосфора и 0,6-1,6% меди [RU 2343222, С23С 18/50, опубликовано 13.07.2007].

Легирование никель-фосфорного покрытия медью позволяет повысить износостойкость благодаря эффекту избирательного переноса меди в условиях граничного трения.

Наиболее близким по технической сущности является способ химического нанесения покрытий из сплавов на основе никеля на поверхность изделий, который включает выдержку изделий в водном растворе, содержащем соли никеля, меди и свинца, гипофосфит натрия, глицин, ортофосфорную кислоту и тетраборат натрия при следующем соотношении компонентов, моль/л: соль никеля - 0,075-0,125, соль меди - 0,0008-0,008, соль свинца - $(0,6-1,2) \cdot 10^{-5}$, гипофосфит натрия - 0,28-0,40, глицин - 0,10-0,40, ортофосфорная кислота - 0,10-0,30, тетраборат натрия - 0,05-0,10, при температуре водного раствора 70-93°C и pH 6,3-8,7 [RU 2592601, МПК С23С 18/50, опубликовано 27.07.2016].

Указанный способ позволяет получать покрытия с высокой производительностью и при пониженных энергозатратах (более низкой температуре), которые отличаются высокой коррозионной стойкостью и износостойкостью в условиях граничного трения (со смазкой). Однако при использовании этого покрытия в условиях сухого трения наблюдается значительный износ самого покрытия и контртела.

Техническим результатом изобретения является улучшение антифрикционных свойств покрытий на основе сплава никель-медь-фосфор в условиях сухого трения.

Технический результат достигается тем, что способ химического нанесения антифрикционного покрытия на основе сплава никель-медь-фосфор на поверхность стальных изделий включает выдержку изделий в водном растворе, содержащем соли никеля, меди и свинца, гипофосфит натрия, глицин, ортофосфорную кислоту, тетраборат натрия и фталоцианинат меди, модифицированный карбоксифенильными группами, при следующем соотношении компонентов, моль/л:

соль никеля	0,075-0,125
соль меди	0,0008-0,008
соль свинца	$(0,6-1,2) \cdot 10^{-5}$
гипофосфит натрия	0,28-0,40
глицин	0,10-0,40
ортофосфорная кислота	0,10-0,30
тетраборат натрия	0,05-0,10
модифицированный фталоцианинат меди	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$,

причем нанесение покрытия проводят при перемешивании, температуре водного раствора 70-90°C и pH 6,5-8.

Технический результат достигается также тем, что модифицирование проводят гетерогенной реакцией между фталоцианинатом меди и с 4-бензолдиазония карбоксилатом, масса которого составляет 3-30% от массы фталоцианината.

5 Технический результат также достигается тем, что водный раствор для нанесения покрытия в качестве соли никеля содержит сульфат, хлорид или ацетат никеля, в качестве соли меди содержит сульфат, хлорид или ацетат меди, в качестве соли свинца - нитрат или ацетат свинца.

В указанных условиях получают никель-медь-фосфорные покрытия, содержащие от 5 до 8% фосфора и до 2% меди, отличающиеся повышенными антифрикционными свойствами в условиях сухого трения. Скорость нанесения покрытий при температуре 10 90°C достигает 40 мкм/ч. Модифицированный фталоцианинат меди включается в состав покрытия (объемная доля модифицированного фталоцианината меди в покрытии составляет 2-3%, массовая доля - 0,5-0,6%) и проявляет себя как твердая смазка в условиях сухого трения, что выражается в снижении коэффициента трения и массовых 15 потерь трибологической пары.

Производные фталоцианина используются в качестве красителей и катализаторов, отличаются высокой химической и термической устойчивостью. Известно применение немодифицированного фталоцианината меди в качестве добавки в растворы для электроосаждения никелевых покрытий с целью повышения рассеивающей способности 20 электролита, однако использование его в растворах для химического осаждения покрытий на основе сплавов никель-фосфор и никель-медь-фосфор не описано. Более того, введение его в раствор для химического осаждения покрытий на основе сплава никель-медь-фосфор не приводит к улучшению антифрикционных свойств покрытий (пример 2 таблицы 1) вследствие гидрофобности поверхности и низкой 25 седиментационной стабильности водных суспензий. Включение фталоцианината меди в состав осаждаемого покрытия с антифрикционным эффектом достигается только при модифицировании его карбоксильными группами на 3 - 30% по массе (примеры 3-8).

Модифицирование фталоцианината меди можно осуществить гетерофазной реакцией с 4-бензолдиазония карбоксилатом (при его введении до 30 мас. % - эквимольно с 30 фталоцианинатом меди) в условиях арилирования по Гомбергу-Бахману. Для этого в стакан бисерной мельницы вносят 10 г фталоцианината меди, 3n моль $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 140 см³ стеклянных шаров диаметром ~3 мм. Добавляют воду с расчетом на ее суммарное количество после внесения всех реагентов - 150 г. Перемешивают суспензию 35 со скоростью 150-200 мин⁻¹ 15 мин при 20-25°C, затем добавляют раствор n моль 4-бензолдиазония карбоксилата (полученного диазотированием 4-аминобензойной кислоты в водном растворе, содержащем HCl и NaNO₂). Поднимают температуру до 75°C и поддерживают ее 2 ч. Вспенивание реакционной массы устраняют изопропиловым спиртом. После охлаждения фильтруют суспензию под вакуумом, промывают пасту 40 фталоцианината меди водой и экстрагируют примеси ацетоном в аппарате Сокслета. В зависимости от мольного соотношения модифицирующего агента и фталоцианината меди получают продукт с различным содержанием карбоксифенильных групп, которое определяется кислотно-основным титрованием. Очищенный модифицированный фталоцианинат меди сушат до постоянной массы и измельчают в мельнице ножевого 45 типа, получая продукт с выходом 90-95%. Средний размер частиц модифицированного фталоцианината меди составляет 270 нм; частицы размером более 1 мкм отсутствуют.

Приготовление раствора осуществляют последовательным растворением в деионизированной или дистиллированной воде глицина, затем неорганических

компонентов и доведением рН до необходимой величины растворами щелочей. Затем в раствор при перемешивании вводят фталоцианинат меди, модифицированный карбоксифенильными группами. Приготовленный раствор отличается стабильностью и высокой скоростью осаждения и работоспособен в течение длительного времени при
5

условии периодической корректировки по содержанию основных компонентов. Изобретение может быть проиллюстрировано следующими примерами. Пример 1 (прототип). Нанесение химического покрытия никель-медь-фосфор на стальное изделие известным способом проводили в растворе, содержащем сульфат никеля - 0,12 моль/л, сульфат меди - 0,0012 моль/л, глицин - 0,13 моль/л, гипофосфит натрия - 0,37 моль/л,
10 фосфорную кислоту - 0,20 моль/л, тетраборат натрия - 0,08 моль/л, ацетат свинца - $9 \cdot 10^{-6}$ моль/л, который доводили раствором гидроксида калия до рН 6,8. Обезжиренные и активированные в растворе соляной кислоты изделия из стали 3 завешивали в ванну с раствором и выдерживали в течение 1 часа при температуре 80°C. Затем изделия вынимали, промывали, сушили и термообрабатывали при 400°C на воздухе в течение
15 1 часа. Коэффициенты трения покрытия определяли на установке МТУ-01 при нагрузке 10,4 Н (0,32 МПа) в течение 1 часа. В качестве контртела использовали сталь 20 (HV 4,6 ГПа или HRC 38). Испытания на износ покрытий в условиях сухого трения проводили на абразиметре Табера для линейного истирания с использованием в качестве контртела стержня из стали ст. 45 (Ø 6 мм,) со средней скоростью 60 циклов/мин, при нагрузке 10,8
20 Н (0,38 МПа), длине рабочего хода 25,4 мм, пути трения до 2000 м. Износ пары трения во всех случаях оценивали гравиметрическим методом, а интенсивность износа пересчитывали в единицы толщины по формуле:

$$W = \Delta m / \rho S L,$$

25 где Δm - потери массы образца, кг; ρ - плотность сплава, кг/м³; S - геометрическая площадь контакта, м²; L - путь трения, м.

Сопrotивление износу (WR) или износостойкость оценивали как величину, обратную интенсивности изнашивания $WR = (1/W)$.

30 Результаты экспериментов приведены в таблице 1 (раствор 1).

Пример 2. В раствор, описанный в примере 1, вводили при перемешивании немодифицированный фталоцианинат меди в количестве $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Обезжиренные и активированные в растворе соляной кислоты изделия из стали 3 завешивали в ванну с раствором и выдерживали в течение 1 часа при температуре 80°C. Затем изделия
35 вынимали, промывали, сушили и термообрабатывали на воздухе при 400°C в течение 1 часа. Определение коэффициентов трения и испытания на износ проводили в условиях, описанных в примере 1. Результаты экспериментов приведены в таблице 1 (раствор 2).

Пример 3. В раствор, описанный в примере 1, вводили при перемешивании в количестве $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л модифицированный карбоксифенильными группами фталоцианинат меди (содержание модифицирующего агента составляло 3% от массы фталоцианината меди). Обезжиренные и активированные в растворе соляной кислоты изделия из стали 3 завешивали в ванну с растворами и выдерживали в течение 1 часа при температуре 80°C. Затем изделия вынимали, промывали, сушили и термообрабатывали при 400°C на воздухе в течение 1 часа. Определение коэффициентов трения и испытания
45 на износ проводили в условиях, описанных в примере 1. Результаты экспериментов приведены в таблице 1 (раствор 3).

Пример 4. В раствор, описанный в примере 1, вводили при перемешивании в количестве $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л модифицированный карбоксифенильными группами

фталоцианинат меди (содержание модифицирующего агента составляло 30% от массы фталоцианината меди). Обезжиренные и активированные в растворе соляной кислоты изделия из стали 3 завешивали в ванну с раствором и выдерживали в течение 1 часа при температуре 80°C. Затем изделия вынимали, промывали, сушили и термообработывали при 400°C на воздухе в течение 1 часа. Определение коэффициентов трения и испытания на износ проводили в условиях, описанных в примере 1. Результаты экспериментов приведены в таблице 1 (раствор 4).

Пример 5. Нанесение химического покрытия никель-медь-фосфор на стальное изделие известным способом проводили в растворе, содержащем сульфат никеля - 0,125 моль/л, сульфат меди - 0,008 моль/л, глицин - 0,40 моль/л, гипофосфит натрия - 0,40 моль/л, ортофосфорную кислоту - 0,30 моль/л, тетраборат натрия - 0,10 моль/л, ацетат свинца - $1,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л, который доводили раствором гидроксида калия до pH 8. Затем при перемешивании вводили $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л модифицированного карбоксифенильными группами фталоцианината меди (содержание модифицирующего агента составляло 3% от массы фталоцианината меди). Обезжиренные и активированные в растворе соляной кислоты изделия из стали 3 завешивали в ванну с растворами выдерживали в течение 1 часа при температуре 80°C. Затем изделия вынимали, промывали, сушили и термообработывали на воздухе при 400°C в течение 1 часа. Определение коэффициентов трения и испытания на износ проводили в условиях, описанных в примере 1. Результаты экспериментов приведены в таблице 1 (раствор 5).

Пример 6. Нанесение химического покрытия никель-медь-фосфор на стальное изделие известным способом проводили в растворе, содержащем хлорид никеля - 0,12 моль/л, хлорид меди - 0,0005 моль/л, глицин - 0,13 моль/л, гипофосфит натрия - 0,37 моль/л, ортофосфорную кислоту - 0,20 моль/л, тетраборат натрия - 0,08 моль/л, ацетат свинца - $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л, который доводили раствором гидроксида калия до pH 6,5. Затем при перемешивании вводили $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л модифицированного карбоксифенильными группами фталоцианината меди (содержание модифицирующего агента составляло 20% от массы фталоцианината меди). Обезжиренные и активированные в растворе соляной кислоты изделия из стали 3 завешивали в ванну с растворами выдерживали в течение 1 часа при температуре 70°C. Затем изделия вынимали, промывали, сушили и термообработывали при 400°C на воздухе в течение 1 часа. Определение коэффициентов трения и испытания на износ проводили в условиях, описанных в примере 1. Результаты экспериментов приведены в таблице 1 (раствор 6).

Пример 7. Нанесение химического покрытия никель-медь-фосфор на стальное изделие известным способом проводили в растворе, содержащем ацетат никеля - 0,12 моль/л, ацетат меди - 0,0012 моль/л, глицин - 0,13 моль/л, гипофосфит натрия - 0,37 моль/л, ортофосфорную кислоту - 0,20 моль/л, тетраборат натрия - 0,08 моль/л, ацетат свинца - $9 \cdot 10^{-6}$ моль/л, который доводили раствором гидроксида калия до pH 7,5. Затем при перемешивании вводили в количестве $3,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л модифицированный карбоксифенильными группами фталоцианинат меди (содержание модифицирующего агента составляло 10% от массы фталоцианината меди). Обезжиренные и активированные в растворе соляной кислоты изделия из стали 3 завешивали в ванну с растворами выдерживали в течение 1 часа при температуре 80°C. Затем изделия вынимали, промывали, сушили и термообработывали при 400°C на воздухе в течение 1 часа. Определение коэффициентов трения и испытания на износ проводили в условиях, описанных в примере 1. Результаты экспериментов приведены в таблице 1 (раствор 7).

Пример 8. Нанесение химического покрытия никель-медь-фосфор на стальное изделие известным способом проводили в растворе, содержащем сульфат никеля - 0,075 моль/л, сульфат меди - 0,0008 моль/л, глицин - 0,10 моль/л, гипофосфит натрия - 0,28 моль/л, ортофосфорную кислоту - 0,10 моль/л, тетраборат натрия - 0,05 моль/л, ацетат свинца - $6 \cdot 10^{-6}$ моль/л, который доводили раствором гидроксида калия до рН 7. Затем вводили при перемешивании $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л модифицированного карбоксифенильными группами фталоцианината меди (содержание модифицирующего агента составляло 30% от массы фталоцианината меди). Обезжиренные и активированные в растворе соляной кислоты изделия из стали 3 зашпигивали в ванну с растворами выдерживали в течение 1 часа при температуре 90°C. Затем изделия вынимали, промывали, сушили и термообработывали на воздухе при 400°C в течение 1 часа. Определение коэффициентов трения и испытания на износ проводили в условиях, описанных в примере 1. Результаты экспериментов приведены в таблице 1 (раствор 8).

Как видно из приведенных примеров, при использовании описанного способа химического нанесения антифрикционных покрытий формируется покрытие с пониженным коэффициентом трения и пониженным износом стального контртела при трибологическом контакте.

10

Таблица 1. Осаждение антифрикционных покрытий на основе сплава никель-медь-фосфор.

№ раствора	Коэффициент трения		Интенсивность износа, мкм/км	
	без термообработки	после термообработки	покрытия	суммарный
1	0,050	0,039	3,79	24,6
2	-	0,042	4,89	21,0
3	0,024	0,029	2,72	11,2
4	0,027	0,033	1,67	8,9
5	0,027	0,032	2,74	11,3
6	0,022	0,028	1,78	9,7
7	0,021	0,027	2,70	10,1
8	0,026	0,032	1,72	9,0

(57) Формула изобретения

1. Способ химического нанесения антифрикционного покрытия на основе сплава никель-медь-фосфор на поверхность изделий, включающий выдержку изделий в водном растворе, содержащем соли никеля, меди и свинца, гипофосфит натрия, глицин, ортофосфорную кислоту и тетраборат натрия, отличающийся тем, что водный раствор дополнительно содержит фталоцианинат меди, модифицированный карбоксифенильными группами, при следующем соотношении компонентов, моль/л:

	соль никеля	0,075-0,125
	соль меди	0,0008-0,008
	соль свинца	$(0,6-1,2) \cdot 10^{-5}$
	гипофосфит натрия	0,28-0,40
5	глицин	0,10-0,40
	ортофосфорная кислота	0,10-0,30
	тетраборат натрия	0,05-0,10
	модифицированный фталоцианинат меди	$2 \cdot 10^{-4}-5 \cdot 10^{-4}$,

а нанесение покрытия проводят при перемешивании и температуре водного раствора 70-90°C и рН 6,5-8.

10 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что модифицирование фталоцианината меди осуществляют обработкой 4-бензилдиазония карбоксилатом при его доле от массы фталоцианината от 3 до 30%.

15 3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что водный раствор для нанесения покрытия в качестве соли никеля содержит сульфат, хлорид или ацетат никеля, в качестве соли меди содержит сульфат, хлорид или ацетат меди, а в качестве соли свинца - нитрат или ацетат свинца.

20

25

30

35

40

45