УДК 621.793.3

СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ – ФОСФОР – МЕДЬ

Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ¹⁾, С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ¹⁾, В. С. ШЕНДЮКОВ¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Функциональное покрытие никель–фосфор–медь получено методом химического осаждения на деформируемые сплавы алюминия из малонатно-глицинатного раствора никелирования. С использованием методов рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов изучен химический и фазовый состав покрытий. Методом сканирующей калориметрии определены термостимулируемые фазовые переходы синтезируемого покрытия никель–фосфор–медь. Показано, что отжиг покрытия при 250 и 400 °С приводит к изменению его структуры – переходу из аморфного состояния в аморфно-кристаллическое при 250 °С и кристаллическое с образованием фаз Ni и Ni₃P_{1–6} при 400 °С. Изменение структурного состояния покрытия никель–фосфор–медь влечет улучшение его физико-механических свойств: повышение микротвердости в 1,6–1,7 раза и износостойкости в 3–4 раза. Отжиг при 400 °С ухудшает коррозионную стойкость покрытия в среде 3,5 % раствора хлорида натрия. Наиболее оптимальным с точки зрения физико-механических и защитно-коррозионных свойств покрытий никель–фосфор–медь является отжиг при 250 °С.

Ключевые слова: покрытие никель–фосфор–медь; состав; структура; отжиг; защитно-коррозионные свойства; микротвердость; износостойкость.

Благодарность. Авторы признательны кандидату химических наук, доценту А. С. Ляхову за осуществление уникальной возможности записи рентгенограмм при повышенных температурах.

COMPOSITION, STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTROLESS DEPOSITED NICKEL – PHOSPHORUS – COPPER COATINGS

L. S. TSYBUL'SKAYA^a, S. S. PEREVOZNIKOV^a, V. S. SHENDYUKOV^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: S. S. Perevoznikov (perevoznikovs@yandex.ru)

The nickel–phosphorus–copper functional coating was deposited on aluminum alloys substrate by chemical deposition method from malonate-glycinate nickel plating solution. The chemical and phase coatings composition was studied

Образец цитирования:

Цыбульская ЛС, Перевозников СС, Шендюков ВС. Состав, структура и свойства химически осажденных покрытий никель–фосфор–медь. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2019;2:62–68.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-62-68>

For citation:

Tsybul'skaya LS, Perevoznikov SS, Shendyukov VS. Composition, structure and properties of electroless deposited nickel–phosphorus–copper coatings. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2019;2:62–68. Russian.
<https://doi.org/10.33581/2520-257X-2019-2-62-68>

Авторы:

Людмила Сергеевна Цыбульская – кандидат химических наук; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Сергей Сергеевич Перевозников – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Владислав Сергеевич Шендюков – младший научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Authors:

Ludmila S. Tsybul'skaya, PhD (chemistry); leading researcher at the laboratory of thin films chemistry.

tsybul@bsu.by

Sergey S. Perevoznikov, researcher at the laboratory of thin films chemistry.

perevoznikovs@yandex.ru

Vladislav S. Shendyukov, junior researcher at the laboratory of thin films chemistry.

schendi@mail.ru

by X-ray fluorescence and X-ray phase analyze. Thermally stimulated phase transitions in deposited Ni–P–Cu coating were detected by differential scanning calorimetry method. The annealing at 250 and 400 °C was shown to lead to the changes in coating structure involving the transition from amorphous to amorphous-crystalline at 250 °C and to crystalline at 400 °C with Ni and $\text{Ni}_3\text{P}_{1-8}$ phases forming. Changes in the structure of Ni–P coating results in the increase of microhardness by 1.6–1.7 times and wear resistance by 3–4 times. Annealing at 400 °C led to decreasing of corrosion stability of the coatings in 3.5 % sodium chloride solution. The optimum physical, mechanical and protective properties has the attained in the case of Ni–P–Cu coating annealed at 250 °C.

Keywords: nickel–phosphorus–copper coating; composition; structure; annealing; corrosion protection properties; microhardness; wear resistance.

Acknowledgements. The authors are grateful to A. S. Lyakhov, PhD (chemistry), docent, for performed unique XRD measurements at high temperatures.

Введение

Процесс автокаталитического восстановления никеля гипофосфитом (химическое никелирование) востребован для защиты от коррозии сложнопрофилированных деталей из деформируемых сплавов алюминия в производстве изделий авиа- и аэрокосмической техники. Получаемые этим методом покрытия обладают рядом достоинств: высокой равномерностью распределения покрытия в труднодоступных местах (глухие отверстия, глубокие резьбовые соединения), повышенной износостойкостью и коррозионной стойкостью [1–4]. Однако широкое применение химического никелирования, по сравнению с электрохимическим процессом осаждения никеля, сдерживается из-за многих нерешенных проблем: невысокой плотности загрузки ($1\text{--}2\text{ дм}^2/\text{л}$), недостаточной стабильности используемых растворов никелирования, высокой температуры проведения процесса ($90\text{--}95\text{ °C}$), потери раствором каталитической активности при хранении и эксплуатации, что требует его частой замены на свежеприготовленный. Это, в свою очередь, приводит к непроизводительному расходу химикатов и дополнительной нагрузке на очистные сооружения. Несмотря на значительное количество публикаций, посвященных химическому никелированию [1–6], проблема нанесения покрытия никель–фосфор с высокой адгезионной прочностью на деформируемые сплавы алюминия остается пока не решенной. Для улучшения прочности сцепления покрытия с алюминием осуществляют термическую обработку (отжиг) образцов в течение часа при 290 °C . Однако исследования влияния температуры отжига на состав и структуру покрытий, а также на их свойства носят фрагментарный характер.

Цель работы – изучение состава, структуры, физико-механических и защитно-коррозионных свойств покрытий никель–фосфор–медь до и после их термической обработки.

Методика эксперимента

Покрытие никель–фосфор–медь наносили на пластины из сплавов алюминия из раствора состава, г/л: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 33,7; малоновая кислота – 18,7; глицин – 10; $\text{NaNH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – 38,9; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – 0,4; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – 0,003 (рН 6,00) – при температуре 85 °C , непрерывном перемешивании с помощью магнитной мешалки, плотности загрузки $1\text{ дм}^2/\text{л}$ и времени осаждения 1 ч. Структуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом при повышенных температурах. Съемку рентгенограмм проводили с помощью дифрактометра Empyrean (*PANalytical*, Нидерланды) по точкам с шагом $0,01^\circ$ в CuK_α -излучении. Химический состав покрытия определяли с использованием рентгенофлуоресцентного спектрофотометра Epsilon 1. Термостимулируемые превращения покрытий изучали с помощью термоанализатора STA 449 UPITER (*Netzsch*, Германия). Нагрев образцов осуществляли в атмосфере азота со скоростью $10\text{ град}/\text{мин}$ до 500 °C . Для записи поляризационных кривых применяли потенциостат-гальваностат ПИ-50-Pro (ООО «Элинс», Россия) и соответствующее программное обеспечение. Исследование проводили в стеклянной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновую проволоку. Площадь поверхности рабочего электрода 1 см^2 . Исследуемую область образца ограничивали водонерастворимым лаком. В качестве коррозионной среды выбран 3,5 % раствор NaCl. Скорость развертки потенциала $1\text{ мВ}/\text{с}$. Толщина покрытия для изучения физико-механических и антикоррозионных свойств не менее 20 мкм . Измерение микротвердости осуществляли по методу Виккерса на микротвердомере Durascan 20 (*EMCO-TEST PrüfmaSchinen GmbH*, Австрия) при нагрузке на индентор 25 г. Триботехнические испытания в режиме трения без смазочного материала выполняли на автоматизированном трибометре АТВП (*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси*, Беларусь). Величину износа образцов измеряли весовым методом с использованием аналитических весов ВЛР-200М (*Госметр*, Россия). Погрешность измерения массы образца $0,05\text{ мг}$.

Триботехнические испытания проводили до достижения 10 000 циклов с промежуточными взвешиваниями после 1000–5000 циклов. Путь трения за один цикл испытаний составлял 0,06 м.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Малонатно-глицинатный раствор никелирования был выбран в качестве объекта исследования в связи с тем, что он обеспечивает высокую скорость осаждения покрытия никель–фосфор–медь при достаточно низкой температуре (85 °C), не критичен к плотности загрузки (от 1 до 5 дм²/л), стабилен при хранении и эксплуатации [5]. Осаждаемое покрытие имеет декоративный внешний вид: плотное, равномерное, полублестящее. Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, покрытие содержит $(7,3 \pm 0,1)$ вес. % фосфора, $(0,8 \pm 0,1)$ вес. % меди, остальное – никель.

Влияние температуры на фазовые переходы, происходящие в покрытии никель–фосфор–медь, иллюстрируют кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 1). Наблюдается два экзотермических пика: при температуре 241,8 и 383,4 °C, которые связаны с фазовыми переходами, о чем свидетельствуют представленные в табл. 1 и на рис. 2 результаты рентгенофазового анализа. Свежеосажденное покрытие имеет аморфную структуру в силу наличия на рентгеновской дифрактограмме широкого гало-максимума рассеянного излучения в интервале углов $2\theta = 40\text{--}50^\circ$ (см. рис. 2, а). Регистрация на рентгеновских дифрактограммах рефлексов от алюминиевой подложки связана с тем, что эффективная глубина слоя, рассеивающего рентгеновские лучи, превышает толщину осажденного покрытия. Микротвердость последнего составляет 4300 МПа, интенсивность массового изнашивания $I_g = 53$ мкг/м (см. табл. 1).

Термическая обработка покрытия при 250 °C приводит к его частичной кристаллизации: на дифрактограмме, наряду с аморфной составляющей, регистрируются рефлексы 111 и 222 от Ni (см. рис. 2, б). Параметр кристаллической решетки никелевой фазы в покрытии $a = 3,547$ Å, что существенно превышает значение параметра ГЦК никеля ($a = 3,524$ Å). Указанный факт может быть связан с образованием метастабильного твердого раствора фосфора в никеле внедренно-замещенного типа [7]. Дополнительный вклад в увеличение параметра a может вносить термическое расширение кристаллической решетки при нагреве. Величина физического уширения составляет $\beta_{111} = 23,4 \cdot 10^{-3}$ рад (см. табл. 1), микротвердость покрытия после отжига при 250 °C увеличивается до 670 HV 0,025, а интенсивность массового изнашивания уменьшается до 17 мкм/м.

Отжиг при 400 °C приводит к распаду метастабильного твердого раствора с формированием фазы фосфида никеля Ni₃P и кристаллизации фазы Ni с $a = 3,550$ Å (см. рис. 2, в). После охлаждения покрытия до комнатной температуры не происходит изменения его фазового состояния, однако параметр решетки уменьшается до 3,537 Å вследствие отсутствия фактора термического расширения, но остается выше табличного значения параметра решетки никеля (3,524 Å). Данный факт нельзя объяснить присутствием фосфора в решетке никеля, так как он участвует в образовании фазы Ni₃P. Об этом же свидетельствует и низкое значение физического уширения ($\beta_{111} = 3,0 \cdot 10^{-3}$ рад), нехарактерное для твердого раствора фосфора в никеле. По-видимому, увеличение параметра решетки связано с присутствием в ней атомов меди. Фаза фосфида никеля с тетрагональной решеткой характеризуется полным набором характерных рефлексов на дифрактограмме (см. рис. 2, в), однако все рефлексы фазы Ni₃P несколько

Рис. 1. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии для покрытия Ni–P

Fig. 1. DSC curve of the Ni–P coating

Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы от свежесажженного покрытия Ni–P (а) и покрытий, нагретых до 250 °С (б), 400 °С (в)

Fig. 2. XRD of as-deposited Ni–P coating (a) and Ni–P coatings that were heated at 250 °C (b), 400 °C (c)

сдвинуты в область меньших углов (на $2\theta = 0,3\text{--}0,5^\circ$) по сравнению с литературными данными. Причиной возрастания параметра решетки фазы Ni_3P может служить отклонение ее от стехиометрического состава в сторону снижения содержания фосфора. Поэтому новая фаза с некоторым дефицитом фосфора обозначена как $\text{Ni}_3\text{P}_{1-\delta}$. Отжиг покрытия при 400 °С приводит к росту его микротвердости до 740 HV 0,025 и уменьшению весового износа до 13 мкг/м (см. табл. 1).

Таблица 1

Значения параметра a кристаллической решетки, физического уширения β_{111} рентгеновской дифракционной линии 111, микротвердости HV и весового износа I_q покрытия Ni–P–Cu до и после отжига при различных температурах

Table 1

Values of the crystal lattice parameter a , physical broadening β_{111} of X-ray diffraction line 111, microhardness HV and wear I_q of Ni–P–Cu coatings before and after annealing at different temperatures

Температура отжига, °С	Температура записи рентгенограммы, °С	Структура	a , Å	$\beta_{111} \cdot 10^3$, рад	HV 0,025	I_q , мкг/м
—	25	Аморфная	—	—	430	53
250	250	Аморфно-кристаллическая фаза Ni	3,547	23,4	670	17
400	400	Кристаллические фазы Ni и $\text{Ni}_3\text{P}_{1-\delta}$	3,550	3,0	740	13
400	25		3,537		740	13

Одним из методов оценки коррозионной стойкости покрытий является изучение их поляризационных характеристик в 3,5 % растворе хлорида натрия в анодной и катодной областях относительно стационарного потенциала. На рис. 3 представлены анодные и катодные поляризационные кривые для исходного образца и для образцов, отожженных в течение часа на воздухе при температуре 250 и 400 °С. Из рис. 3 видно, что ход поляризационных кривых для исходного и отожженного при температуре 250 °С образцов практически одинаков в катодной и анодной областях. Коррозионный (стационарный) потенциал для вышеуказанных образцов равен –420 мВ, для образца, отожженного при 400 °С, он сдвигается в отрицательную область потенциалов и составляет –680 мВ, что свидетельствует о меньшей коррозионной стойкости данного покрытия в хлоридсодержащей среде (табл. 2). При развертке потенциала в катодную область относительно потенциала разомкнутой цепи можно выделить три участка. На первом участке имеет место экспоненциальный рост катодного тока, обусловленный реакцией восстановления растворенного в 3,5 % растворе NaCl кислорода, которая протекает в кинетически-лимитированном режиме. На втором участке наблюдается площадка тока, обусловленная переходом реакции восстановления кислорода в диффузионно-лимитированный режим. На третьем участке экспоненциальный рост тока обусловлен началом реакции катодного восстановления водорода. Существенных отличий, помимо сдвига катодной поляризационной кривой в отрицательную область потенциалов для образца, прогретого при 400 °С, больше не зафиксировано.

При развертке потенциала от потенциала разомкнутой цепи в анодную область также можно выделить три участка. При малых смещениях анодный ток растет, что связано с реакцией окисления покрытия никель–фосфор–медь, протекающей в кинетически-лимитированном режиме. Затем наблюдается площадка тока, обусловленная частичным экранированием поверхности электрода образующимися труднорастворимыми соединениями никеля и меди. При больших отклонениях происходит активное растворение покрытия. Для исходного образца и образца, отожженного при 250 °С (рис. 3, кривые 1 и 2), площадка тока находится в диапазоне плотностей тока 0,06–0,22 мА/см². Малые плотности тока указывают на образование пассивной пленки, которая защищает синтезированное покрытие от коррозионного разрушения до наступления области активного растворения.

Согласно данным рентгенофазового анализа, рассмотренные покрытия являются гомогенными и представлены либо аморфной, либо аморфно-кристаллической фазами никеля (см. табл. 1). Для образца, отожженного при 400 °С (см. рис. 3, кривая 3), диапазон плотностей тока протекания коррозионного процесса на площадке тока на порядок выше и составляет 0,75–2,3 мА/см² (см. табл. 2). Это указывает на формирование более рыхлой пленки, которая гораздо хуже защищает покрытие от коррозионного разрушения. Согласно данным рентгенофазового анализа, указанное покрытие является гетерогенным и представлено двумя кристаллическими фазами: никелем и фосфидом никеля (см. табл. 1).

Рис. 3. Анодные и катодные поляризационные кривые, записанные для покрытий Ni–P до отжига (1) и покрытий, отожженных при 250 °С (2) и 400 °С (3)

Fig. 3. Anodic and cathodic polarization curves obtained for as-deposited (1) Ni–P coating and annealed Ni–P coatings at 250 °С (2) and 400 °С (3)

В области активного анодного растворения покрытий наблюдаемый экспоненциальный рост тока описывается уравнением Тафеля. Рассчитанные тафелевские наклоны прямолинейных участков несколько различаются и составляют 178; 138 и 190 мВ (в расчете на декаду) для исходного и прогретых при 250 и 400 °С образцов соответственно (см. табл. 2). Большая коррозионная активность образца, прогретого при 250 °С, может быть связана с тем, что фаза твердого раствора фосфора в никеле в хлоридсодержащих составах растворяется эффективнее фаз аморфного никеля (исходное покрытие) и чистого никеля, образующегося в образце, отожженном при 400 °С [8].

Таблица 2

Значения коррозионного потенциала, анодной плотности тока
в области пассивации и тафелевский наклон
анодного растворения покрытия

Table 2

Values of corrosion potential, anodic current density
in passivation region and Tafel slope of anodic dissolution of coatings

Температура отжига, °С	Коррозионный потенциал покрытия, мВ	Анодная плотность тока в области пассивации покрытия, мА/см ²	Тафелевский наклон анодного растворения покрытия, милливольт на декаду
—	–420	0,06–0,22	178
250	–420	0,06–0,22	138
400	–680	0,75–2,3	190

Заключение

Результаты проведенного исследования показывают, что отжиг покрытия никель–фосфор–медь приводит к изменению его структуры: переходу из аморфного состояния в аморфно-кристаллическое при 250 °С и кристаллическое с образованием фаз Ni и Ni₃P_{1–8} при 400 °С. Изменение структурного состояния покрытия никель–фосфор–медь улучшает его физико-механические свойства: повышает микротвердость в 1,6–1,7 раза и износостойкость в 3–4 раза. Оптимальным является отжиг покрытия никель–фосфор–медь при 250 °С с точки зрения его физико-механических и защитно-коррозионных свойств, так как отжиг при 400 °С влечет ухудшение коррозионной стойкости покрытия.

Библиографические ссылки

1. Ногин МИ, Карелин АВ, Скопинцев ВД. Совершенствование процесса химического никелирования В: *Труды ЦНИИТМАШ*. Москва: Центральный научно-исследовательский институт технологии машиностроения; 1991. с. 121–130.
2. Скопинцев ВД, Моргунов АВ, Винокуров ЕГ, Невмятуллина ХА. Повышение производительности процесса химического никелирования. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2016;24(3):26–31.
3. Mallory GO, Hajdu JB. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. Norwich, New York: American Electroplaters and Surface Finishing Society; 1996.
4. Сухотин АМ, редактор. *Справочник по электрохимии*. Ленинград: Химия; 1981. 488 с.
5. Винокуров ЕГ, Моргунов АВ, Скопинцев ВД. Оптимизация состава химических никель–фосфорных покрытий, легированных медью. *Неорганические материалы*. 2015;51(8):859–863. DOI: 10.7868/S0002337X15070192.
6. Винокуров ЕГ, Жигунов ФН, Моргунов АВ, Скопинцев ВД. Осаждение химических покрытий никель–фосфор и никель–фосфор–медь из глицинатных растворов. *Гальванотехника и обработка поверхности*. 2015;23(3):40–46.
7. Перевозников СС, Цыбульская ЛС, Гаевская ТВ. Исследование структуры и свойств электрохимически осажденных покрытий на основе никеля, фосфора и серы. *Вестник БГУ. Серия 2. Химия. Биология. География*. 2016;3:21–28.
8. Перевозников СС, Цыбульская ЛС, Позняк СК. Защитная способность химически и электрохимически осажденных покрытий никель–фосфор в хлоридсодержащей среде. *Свиридовские чтения*. 2015;11:105–112.

References

1. Nugin MI, Karelin AV, Skopintsev VD. Improving the process of electroless nickel plating. In: *Trudy TsNIITMASH*. Moscow: Tsentral'nyi nauchno-issledovatel'skii institut tekhnologii mashinostroeniya; 1991. p. 121–130. Russian.
2. Skopintsev VD, Morgunov AV, Vinokurov EG, Nevmyatullina KhA. How to Increase the Productivity of Electroless Nickel Plating Process. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2016;24(3):26–31. Russian.

3. Mallory GO, Hajdu JB. *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. Norwich, New York: American Electroplaters and Surface Finishing Society; 1996.
4. Sukhotin AM, editor. *Spravochnik po elektrokhimii* [Handbook of Electrochemistry]. Leningrad: Khimiya; 1981. 488 p. Russian.
5. Vinokurov EG, Morgunov AV, Scopintsev VD. Optimization of the composition of chemical nickel-phosphorus coatings alloyed with copper. *Neorganicheskie materialy*. 2015;51(8):859–863. Russian. DOI: 10.7868/S0002337X15070192.
6. Vinokurov EG, Zhigunov FN, Morgunov AV, Skopintsev VD. Effect of Temperature on the Kinetics of Electroless Nickel Plating from Glycinate Solutions. *Gal'vanotekhnika i obrabotka poverkhnosti*. 2015;23(3):40–46. Russian.
7. Perevoznikov SS, Tsybul'skaya LS, Gaevskaya TV. The Study of Structure and Properties of Electrodeposited Coatings on the Base of Nickel, Phosphorus and Sulfur. *Vestnik BGU. Seriya 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya*. 2016;3:21–28. Russian.
8. Perevoznikov SS, Tsybul'skaya LS, Poznyak SK. Protective ability of electroless and electrodeposited nickel–phosphorus coatings in saline media. *Sviridovskie chteniya*. 2015;11:105–112. Russian.

Статья поступила в редколлегию 24.07.2019.
Received by editorial board 24.07.2019.