



Российская Академия Наук

Ю.Д. Гамбург

ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ
(получение никель-фосфорных покрытий путем
электрокаталитического
восстановления гипофосфитом)

Москва
2020

УДК 542.87
ББК 35.20/46
Г 18

Химическое никелирование (получение никель-фосфорных покрытий путем электрокаталитического восстановления гипофосфитом) / Ю.Д. Гамбург. – М.: РАН. 2020. – 82 с.

ISBN 978-5-907036-91-8

ISBN 978-5-907036-91-8

© Гамбург Ю.Д., 2020

Содержание

1. Предисловие	4
2. Общие сведения	5
3. Ион гипофосфита как восстановитель	8
4. О величине стандартного электродного потенциала	12
5. Сопряженные электрохимические процессы	14
6. Механизм процесса электрокаталитического восстановления	19
7. Основные компоненты растворов для химико-каталитического осаждения сплавов никель – фосфор, их концентрация и роль	24
7.1. Соединения никеля	24
7.2. Восстановитель – гипофосфит натрия	25
7.3. Ускорители, лиганды и буферизирующие вещества	25
7.4. Стабилизаторы и блескообразователи	28
7.5. Слабощелочные растворы	29
8. Процесс составления растворов	30
9. Ванны, температура, плотность загрузки ванн и причины низкого качества покрытий	31
10. Конкретные растворы	32
11. Композиционные покрытия Ni-P – дисперсная фаза	34
12. Скорость осаждения, состав покрытий и их зависимость от различных факторов	37
13. Подготовка поверхности	40
14. Сенсбилизация и активация	42
15. Корректирование растворов	43
16. Структура и термическая обработка никель-фосфорных покрытий	45
17. Физические и физико-химические свойства никель-фосфорных покрытий. Общее рассмотрение; роль фосфора	49
18. Конкретные свойства покрытий Ni-P и их измерения	50
18.1. Удельное электросопротивление	50
18.2. Магнитные свойства	53
18.3. Твердость и износостойкость, антифрикционные свойства	54
18.4. Пластичность и предел прочности	58
18.5. Внутренние механические напряжения	62
18.6. Паяемость	65
18.7. Адгезия (сцепляемость с поверхностью основы)	67
18.8. Коррозионные свойства покрытий и пористость	70
18.9. Измерения толщины покрытий	74
19. Методы модификации свойств покрытий	76
Список литературы	78

1. Предисловие

Данная книга содержит основной массив сведений о покрытиях из сплава никель – фосфор, получаемых методом электрокаталитического осаждения из растворов солей никеля путем восстановления гипофосфитом. По-английски этот метод называют «electroless nickel plating», по-немецки – «chemische (stromlose) Vernicklung». Здесь рассмотрены химические основы процессов, составы растворов, условия осаждения, а также зависимость состава, структуры и свойств покрытий от таких факторов, как состав раствора и температура. Рассмотрено также действие термической обработки на структуру и свойства получаемых при этом материалов.

Поскольку указанные зависимости, как правило, являются довольно сложными, а состав и свойства покрытий иногда очень сильно меняются даже при незначительном изменении условий, **приведенные в таблицах и на рисунках данные следует рассматривать как ориентировочные**, указывающие в основном тенденции и приблизительные значения скорости осаждения, состава покрытий и таких величин, как, например, твердость, электропроводность, коэрцитивная сила, внутренние напряжения и др. Приведенные в книге величины получены по большей части самим автором путем усреднения многочисленных литературных данных. Всего при подготовке книги рассмотрены более тысячи литературных источников, которые в основном не противоречат друг другу, и поэтому автор надеется, что материал этой публикации соответствует истинному положению дел в данной области. Поскольку книга является не монографией, а скорее ближе к учебному пособию, то лишь небольшая часть из всех рассмотренных работ отражена в списке литературы; автор постарался включить в этот список наиболее значимые работы в данной области, конечно, вполне субъективно. Впрочем, основной массив данных получен, как это можно видеть из библиографии, уже 30–50 лет назад, хотя далеко не всегда эти результаты были тогда правильно осмыслены.

Надеюсь, что книга окажется полезной как для начального ознакомления с предметом, так и при исследованиях процессов химико-каталитического осаждения, а также при практической работе с растворами и покрытиями.

Приношу глубокую благодарность Вячеславу Михайловичу Крутских, который подробно ознакомился с рукописью, сделал ряд ценных замечаний и предоставил свои результаты, которые органично вошли в текст книги.

2. Общие сведения

Металлические покрытия, получаемые методом химико-каталитического осаждения, уже много лет находят применение в самых различных областях. Эти пленочные материалы (фольги) толщиной от долей микрометра до десятков микрометров, нанесенные на металлические или неметаллические субстраты (подложки), как правило, представляют собой сплавы металлов с неметаллическими химическими элементами.

Слово «сплав» здесь употребляется в расширительном смысле. Имеется в виду не материал, полученный в жидком состоянии с последующим охлаждением, а любой компактный в целом металлический объект, компоненты которого распределены по объему в виде твердых растворов, химических соединений, либо как смесь мелких зерен различного состава. Независимо от способа получения такого материала его называют «сплавом» (alloy). Данный термин общепринят в химии и электрохимии сплавов.

Химико-каталитическое, или электрокаталитическое, осаждение металлов осуществляется в результате передачи электронов ионам выделяемого металла от присутствующего в растворе химического восстановителя. Этот процесс происходит не во всем объеме раствора, а лишь на поверхности изделия (образца), которой предварительно придают каталитические свойства; в противном случае образуется порошок металла, распределенный по всему раствору. Чтобы обеспечить локализацию выделения компактного слоя металла на требуемой поверхности и непрерывность этого процесса, требуется, чтобы реакция восстановления металла была автокаталитической. Это значит, что слой восстановленного металла должен быть способен катализировать дальнейший процесс. Именно потому, что поверхность постоянно обновляется, процесс приобретает черты автокаталитического и покрытие можно наносить вплоть до значительной толщины. В терминах термодинамики можно сказать, что выигрыш в энергии Гиббса при образовании металла на поверхности должен быть значительно выше, чем при его образовании в объеме раствора.

Подобных материалов на основе меди, никеля, кобальта, серебра, золота и других металлов, получаемых в автокаталитических процессах, существует сравнительно много, но особое место среди них занимают сплавы никель – фосфор (Ni-P), получаемые при гетерогенном каталитическом восстановлении никеля ионами гипофосфита (H_2PO_2^-). Этот процесс, открытый несколько десятков лет назад [1–4] и широко исследованный в последующие годы [5–7], до сих пор является наиболее распространенным. Данная книга целиком посвящена именно таким сплавам, точнее, покрытиям из таких сплавов, теории и технологии их получения. В настоящее время до 80 % всех покрытий подобного типа, получаемых в промышленности, согласно [8], составляют именно Ni-P. Кроме того, путем химико-каталитического восстановления получают сплавы никель – бор, различные сплавы на основе меди, серебра, кобальта, золота и других металлов; для этого используются борсодержащие и азотсодержащие восстановители, а также формальдегид. Мы намереваемся подробно рассмотреть перечисленные процессы в следующей книге.

Покрываемая поверхность может быть первоначально неметаллической, непроводящей; **возможность нанесения покрытий на полимерные материалы, стекло, керамику и другие диэлектрики, а также на полупроводниковые материалы является одним из преимуществ данного метода перед гальваническим осаждением. Другие преимущества – это равномерность покрытий, твердость, высокая химическая стойкость во многих средах, декоративные качества, износостойкость, однородность по толщине, низкая пористость и некоторые другие специфические свойства.** Так, твердостью таких сплавов можно управлять путем их термической обработки, совместного осаждения других металлов или дисперсных частиц. Покрытия можно получать внутри полостей, куда затруднен подвод электрического тока. Иногда, правда, указанные преимущества в какой-то степени оспаривают; доказано, в частности, отсутствие идеальной равномерности покрытий в микромасштабе [9].

Недостатками метода химико-каталитического восстановления являются: его высокая стоимость, сравнительно низкая скорость, высокая температура и жесткость регулирования условий процесса, а также необходимость постоянно корректировать и довольно часто заменять раствор.

В промышленности Российской Федерации используются установки химического никелирования типа УХН-900 непрерывного действия (до нескольких суток) с корректировкой и фильтрацией раствора, а также ванны химического никелирования мелкосерийного производства (с объемом ванны около 100 л). Ведутся работы по усовершенствованию технологического процесса осаждения покрытий в основном сплава никель – фосфор, например, [10].

Широко используются импортные разработки химической металлизации «Kanigen», «Durni-Coat», «Nibodur», «Novotect» и др. Многие зарубежные фирмы рекламируют свои процессы нанесения покрытий Ni-P, а также Ni-B:

фирма «Imasa» (процессы «Enplate – 415, 417, 481» – Ni-P; «Sylek – 103» – Ni-B (БГ); «Sylek – 202» – Ni-B (восстановитель – диметиламинборан ДМАБ);

фирма «Shibley» (процессы «Niposit – 65, 66», «PM – 980», «Duraposit – 84» – Ni-P; «Niposit – 468» – Ni-B (ДМАБ);

фирма «Allieed – Kelite» (процессы «Nikliad – 791, 794, 795» – Ni-P, «Niklad – 752» – Ni-B (ДМАБ);

фирма «Alkan» (процессы «Nichem XL, CS, PF» – Ni-P);

фирма «Farbenfabriken Bayer AG» (процессы «Nibodur» Ni-B (борогидрид, ДМАБ, диэтиламинборан);

фирма «Alu-Hart-Coat» (процессы «Durni-Coat» – Ni-B);

фирма «Schweizer Elektronik GmbH» (процессы «Protektostat S5», Ni-P).

Металлический никель, составляющий основную массовую долю покрытий данного типа, образуется из ионов никеля Ni^{2+} , входящих в состав водных растворов, применяемых в таких процессах. В стационарном режиме эти ионы (образованные при электролитической диссоциации сульфата или хлорида никеля) сначала адсорбируются на свежесаженной поверхности, теряя при этом гидратную оболочку, а далее, присоединив по два

электрона, превращаются в атомы никеля, которые встраиваются в образующийся осадок – в его кристаллическую решетку, либо в аморфный твердый слой, смотря по состоянию растущей поверхности. Здесь весьма существенно, что поверхность является свежесозданной, ибо только в таком виде она обладает необходимыми каталитическими свойствами, обеспечивающими достаточно быстрый перенос электронов и дальнейшее воспроизводство процесса.

Очевидно, что всякий поверхностный слой металла содержит определенную концентрацию электронов. Однако достаточно длительный процесс передачи этих электронов возможен только при постоянном их притоке извне; иначе процесс мгновенно прекратится вследствие возникновения очень большого перепада электрического потенциала на границе металла с раствором (так как металл после потери электронов приобретет положительный заряд).

В электрохимических процессах, в частности в гальванотехнике, указанный приток электронов осуществляется с помощью внешнего источника постоянного электрического тока – генератора, выпрямителя или гальванического элемента любого типа. В процессах, рассматриваемых здесь, источником избыточных электронов являются ионы химического восстановителя, входящего в состав вышеупомянутого водного раствора. Восстановители могут использоваться разнообразные, но в данном изложении мы, как уже сказано, ограничимся ионами гипофосфита.

Несмотря на указанное принципиальное различие между электроосаждением и химико-каталитическим осаждением, между ними имеется что общее, что **поверхность осаждаемого металла (сплава) приобретает определенный электрический потенциал по отношению к раствору, то есть возникает разность электрических потенциалов металл – раствор. Именно эта разность потенциалов, наряду с температурой и составом раствора, определяет весь ход процесса нанесения покрытия, в частности его скорость, измеряемую толщиной покрытия, образованной за единицу времени.** Данный факт далеко не всегда осознавался даже теми исследователями, которые внесли значимый вклад в изучение процессов химико-каталитического восстановления.

В результате восстановления никеля гипофосфитом на покрываемой поверхности выделяются сплавы Ni-P, содержащие от 1 до 15 масс. % неметалла (фосфора), а иногда и больше. Такие сплавы обладают пониженной температурой плавления (ниже 900 °С), высоким удельным электрическим сопротивлением (в несколько раз выше по сравнению с чистым никелем) и многими другими специфическими свойствами. Часть гипофосфита, таким образом, включается в состав покрытия в виде элементарного фосфора (это наименьшая часть), часть расходуется на восстановление никеля и еще одна часть – на выделение водорода, а сам он при этом превращается в фосфит (H_2PO_3^-), накапливающийся в растворе.

3. Ион гипофосфита как восстановитель

Гипофосфитом называется анион H_2PO_2^- , образуемый при отщеплении иона водорода от молекулы гипофосфорной (фосфорноватистой) кислоты H_3PO_2 , т. е. при электролитической диссоциации данной кислоты. В этом анионе атом фосфора Р окружен двумя атомами О и двумя атомами Н; расположены эти четыре атома по вершинам неправильного тетраэдра (рис. 1). Тетраэдр неправильный, так как расстояния Р – Н меньше расстояний Р – О. Вся изображенная на рисунке система не является нейтральной, а содержит один избыточный электрон, то есть является анионом.

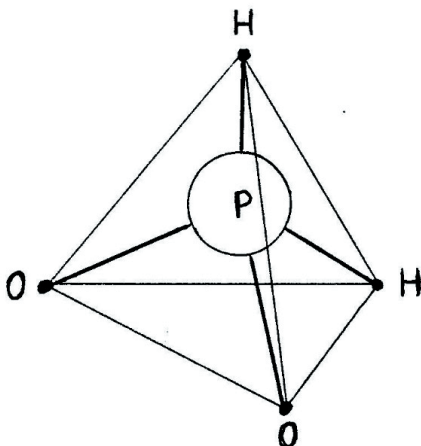


Рис. 1. Схема аниона гипофосфита. Атом фосфора находится в середине неправильного тетраэдра, в вершинах которого расположены 2 атома водорода и 2 атома кислорода

Молекула гипофосфорной (фосфорноватистой) кислоты отличается тем, что в одной из вершин тетраэдра находится гидроксогруппа, от которой и отделяется ион водорода при диссоциации. Константа диссоциации этой кислоты при комнатной температуре составляет примерно 0,06. Это означает, что распалось на ионы примерно 22 % ее молекул (степень диссоциации α равна 0,22). Действительно, по закону разведения Оствальда

$$K = \alpha^2 / (1 - \alpha) = 0,22^2 / (1 - 0,22) \approx 0,06. \quad (1)$$

При повышенной температуре степень диссоциации возрастает. Но по второй ступени кислота не диссоциирует, так как оставшиеся атомы водорода прочно связаны с центральным атомом фосфора, то есть кислота является одноосновной (хотя в ее формуле три атома водорода); это подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. Получить кислоту в свободном виде (легкоплавкие хорошо растворимые бесцветные кристаллы) можно взаимодействием фосфина PH_3 с водной суспензией йода, а также действием серной кислоты на гипофосфит бария.

На практике используют в основном натриевую и бариевую соли. Гипофосфит натрия хорошо растворим в воде – при 25 °С около 100 г моно-

гидрата $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в 100 г воды. Получить его непосредственно можно диспропорционированием белого фосфора в концентрированной щелочи: $\text{P}_4 + 3\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{NaH}_2\text{PO}_2 + \text{PH}_3 \uparrow$.

Фосфорноватистая кислота и гипофосфиты являются сильными химическими восстановителями: например, двухлористая ртуть может быть ими восстановлена до металлической ртути:



сама фосфорноватистая кислота окисляется при этом до фосфористой кислоты.

Такое свойство обусловлено тем, что фосфор в гипофосфите имеет степень окисления +1, в то время как для него более характерны степени окисления +3 и +5. Переходя в эти состояния (то есть в более устойчивую форму), фосфор окисляется, отдавая, соответственно, 2 или 4 электрона. Фосфорноватистая кислота может выделять из солей также металлические серебро и золото, что говорит о значительной восстановительной способности: так, при действии нитрата серебра на NaH_2PO_2 даже без нагревания выделяется осадок серебра: $\text{NaH}_2\text{PO}_2 + 4\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Ag} \downarrow + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaNO}_3 + 3\text{HNO}_3$.

Возможность восстанавливать никель гипофосфитом известна с 1844 года и установлена известным химиком Вюрцем [11]. Восстановительная способность аниона H_2PO_2^- , то есть его способность отдавать свои электроны, непосредственно используется при химико-каталитическом осаждении покрытий Ni-P.

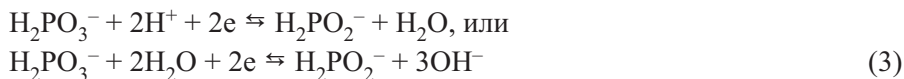
В процессах химико-каталитического никелирования, как уже отмечено, применяется гипофосфорная соль натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, а процесс в целом идет по значительно более сложному пути, чем вышеуказанное простое восстановление ртути. Электроны от восстановителя передаются не непосредственно окислителю, а переходят сначала в объем свежесозданного сплава, компенсируя отмеченную выше затрату электронов на восстановление никеля (фактически взамен внешнего источника электричества).

При этом часть фосфора (+1) из H_2PO_2^- окисляется до фосфита H_2PO_3^- (степень окисления P равна +3), другая часть фосфора восстанавливается – переходит в элементарную форму P со степенью окисления нуль. Следствием этого и является результат процесса в целом – образование твердой фазы в виде не чистого никеля, а его сплава с фосфором. Кроме того, всегда имеет место параллельное выделение газообразного водорода. Аналогично этому при использовании борсодержащих восстановителей никель образует сплавы с бором. Отметим, однако, что такое соосаждение неметалла в общем случае не является обязательным: так, азотсодержащие восстановители (например, гидразин) дают чистый никель. При восстановлении меди формальдегидом также выделяется практически чистая медь.

Итак, при осаждении никель-фосфорного сплава одновременно, с одинаковой скоростью – и на одной и той же поверхности, – происходят два типа процессов: окисление восстановителя и восстановление металла, водорода и фосфора. Они относятся к типу сопряженных электрохимических процессов, при которых на электроде автономно,

в процессе функционирования системы, устанавливается стационарный электродный потенциал и определенная скорость сопряженных процессов.

Стандартный окислительно-восстановительный электрохимический потенциал пары гипофосфит – фосфит



близок к $-0,5$ В относительно стандартного водородного электрода (см. любой подробный электрохимический справочник). Равновесный потенциал этой пары, как видно из приведенных уравнений, зависит от рН раствора (так как в реакции участвуют ионы водорода и/или гидроксила). Он составляет в кислой среде около $-0,6$ В, а в нейтральной около -1 В. Следует заметить, правда, что практически такой потенциал не характерен для рассматриваемых здесь систем. **Реальный потенциал данной полуреакции в рабочих растворах сильно отличается от указанных термодинамических величин**, но все равно он более чем достаточен для восстановления никеля, равновесный потенциал которого при комнатной температуре намного положительнее и близок к $-0,25$ В (независимо от рН).

На практике такой потенциал также не характерен для никеля, так как в рабочих растворах присутствуют лиганды (комплексанты), смещающие его потенциал в отрицательном направлении. С учетом константы устойчивости, например, цитратного комплекса никеля ($\log b = 5,1$) и стандартного потенциала полуреакции $\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$ рассчитанный по уравнению Нернста равновесный потенциал полуреакции



при концентрации цитрат-ионов, скажем, $0,2$ М и соединений никеля $0,1$ М близок к $-0,4$ В. Это значительно положительнее равновесного потенциала окисления гипофосфит-ионов, и, следовательно, никель должен восстанавливаться гипофосфитом, что и наблюдается в действительности.

Поэтому **выделение никеля, как чисто электрохимическое (в гальванотехнике), так и химико-каталитическое, обычно имеет место при потенциалах от $-0,35$ В до $-0,75$ В**, что фактически соответствует сравнительно невысокому перенапряжению анодного процесса (то есть окисления гипофосфита), особенно в кислой области. Следовательно, можно ожидать, что этот анодный процесс происходит при значительном влиянии электрохимической кинетики (то есть скорости процесса переноса электронов на каталитической поверхности). Его скорость значительно ниже предельного диффузионного тока (другими словами, процесс происходит в режиме смешанной кинетики). То же самое можно сказать и о выделении никеля, так как наблюдаемая скорость этого процесса также намного ниже предельной диффузионной, особенно учитывая интенсивное выделение водорода, которое перемешивает раствор и снижает толщину диффузионного слоя.

Этот вывод подтверждается и высокой энергией активации процесса E_a . Температурная зависимость скорости процесса носит экспоненциаль-

ный характер и соответствует E_a , близкой по нашим измерениям к 70–75 кДж/моль (в интервале температур 60–100 °С). Такая энергия активации характерна для процессов, лимитируемых химической (электрохимической) кинетикой; при наличии диффузионных ограничений E_a снижается в несколько раз и температурная зависимость скорости оказывается много слабее.

Значительная роль кинетических ограничений скорости как раз и приводит к тому, что органические кислоты и другие добавки, а также изменения рН и т. д. сильно влияют на скорость процесса выделения сплава никель – фосфор: в диффузионном режиме этого бы не было. Напротив, наблюдалась бы сильная зависимость скорости процесса от интенсивности выделения водорода, но в действительности такая зависимость невелика. Кроме того, перемешивание растворов относительно слабо влияет на скорость осаждения, что также говорит о сильных кинетических ограничениях. Иногда усиление перемешивания даже уменьшает скорость процесса, что, видимо, связано с удалением промежуточных частиц с поверхности растущего осадка [12, 13].

Таким образом, рассматривая процесс химического восстановления металлов с электрохимических позиций, важно не только учитывать редокс-потенциалы восстановителя и восстанавливаемого металла, позволяющие оценить лишь термодинамическую возможность протекания процесса, но также исследовать кинетические факторы (длительность индукционного периода, характер изменения стационарного потенциала в ходе осаждения, анодные и катодные поляризационные кривые), а также автокаталитические особенности процесса. Роль диффузионных процессов, например, иллюстрируется смещением потенциала процесса в ходе процесса осаждения покрытия. Как правило, наблюдается смещение потенциала в сторону положительных значений, что свидетельствует о замедлении анодного процесса (окисления восстановителя) из-за диффузионных ограничений. Впрочем, это имеет место в основном в случае борсодержащих восстановителей, а восстановление гипофосфитом характеризуется лишь незначительными изменениями потенциала.

Дополнительные соображения в пользу смешанного типа кинетики (с преобладанием электрохимической) будут приведены в конце п. 6, посвященного механизму процесса в целом.

Поскольку величина электрохимического потенциала имеет важнейшее значение для понимания природы процессов химического никелирования, необходимо рассмотреть более подробно физико-химический смысл как стандартного равновесного потенциала, так и более сложного понятия – смешанного потенциала нескольких процессов.

4. О величине стандартного электродного потенциала

Стандартный потенциал E° по своему физико-химическому смыслу отражает способность различных частиц вступать друг с другом в окислительно-восстановительные реакции, т. е. реакции, сопровождаемые передачей электронов [14].

Принимающая электроны частица (в нашем случае – ион никеля) выступает в качестве окисленной формы и при этом восстанавливается, то есть превращается в атом металла. Восстановитель, то есть вещество, отдающее электроны, всегда характеризуется более отрицательным потенциалом, чем окислитель в том же процессе.

Чтобы было удобно сравнивать способность различных частиц к присоединению (или потере) электрона, принято производить это сравнение при одной и той же химической активности ($a = 1$) и одной и той же стандартной температуре (298 °К). Эта способность характеризуется **стандартным электродным потенциалом** $E^\circ(298)$.

При этом формула Нернста

$$E = E^\circ + (2,3RT/nF) \lg a \quad (5)$$

показывает, что значение **равновесного** потенциала E зависит не только от стандартного потенциала E° (то есть от природы частиц), но также от температуры T и от химической активности a (которая в разбавленных растворах и при отсутствии лигандов примерно равна концентрации C). В случае никеля число принимаемых электронов $n = 2$, и поэтому при изменении концентрации в 10 раз потенциал изменяется на $2,3RT/(2F) \approx 25\text{--}30$ мВ, в зависимости от температуры раствора в пределах 25–100 °С. Вследствие такого изменения потенциалов можно за счет изменений концентраций теоретически окислитель сделать (в какой-либо заданной системе) восстановителем и наоборот. Однако в действительности это не так: даже если разница между стандартными потенциалами окислителя и восстановителя ΔE_0 составляет всего лишь 0,1 В, то при $n_1 = n_2 = 2$ для этого требуется изменение соотношения концентраций в несколько тысяч раз, то есть на три-четыре порядка.

Обычно же величина ΔE^0 значительно больше, а диапазон концентраций в рабочих растворах редко превышает один порядок. Именно поэтому в реальных окислительно-восстановительных процессах более сильный окислитель (с более положительным стандартным потенциалом) всегда восстанавливается, а более сильный восстановитель окисляется.

Величины стандартных потенциалов при стандартной температуре (298 °К) приведены во многих справочных таблицах. Для расчета стандартных потенциалов при других температурах дополнительно используют величины производных dE/dT , также обычно приводимые в таблицах, например, [15]. В данном случае это важно, поскольку химико-каталитическое никелирование производится при температурах около 90 °С, т. е. 363 °К.

Для того чтобы окислительный или восстановительный процесс происходил с ненулевой скоростью, требуется отклонение потенциала от равновесной величины (**перенапряжение**).

Теперь о **смешанном потенциале**. Через электрод может не протекать никакого суммарного тока, но тем не менее его потенциал не обязательно будет равновесным. Это происходит, если на электроде одновременно проходят несколько окислительно-восстановительных процессов без нарушения электронного баланса, то есть электроны не уходят с электрода в цепь и не приходят извне. При этом самопроизвольно устанавливается потенциал, соответствующий нулевой алгебраической сумме токов всех реакций. **Именно такой потенциал называют смешанным, или компромиссным, а также бестоковым.** Таковую природу имеет, в частности, электрический потенциал, устанавливающийся самопроизвольно в процессе химико-каталитического выделения никеля. В общем случае при таком потенциале происходят разного рода сопряженные электрохимические процессы.

Различие между смешанным и равновесным потенциалами состоит еще и в следующем. Равновесный, в том числе стандартный, потенциал E_1 соответствует равенству токов (плотностей тока) прямого и обратного процессов (окисления восстановленной формы и восстановления окисленной) для **одной и той же** окислительно-восстановительной пары 1, как это показано на рис. 2; другая окислительно-восстановительная пара 2, показанная на этом же рисунке, имеет более отрицательный равновесный потенциал E_2 . При достаточном удалении каждого из двух обратимых процессов от своего равновесного потенциала (на 0,02 и более вольта) скорость одного из двух противоположных процессов становится пренебрежимо малой, и тогда, если в растворе имеются обе пары, устанавливается потенциал, при котором ток восстановления **одного из окислителей** равен току восстановления **другого (а не того же самого) восстановителя**. Это и есть компромиссный, или смешанный, потенциал.

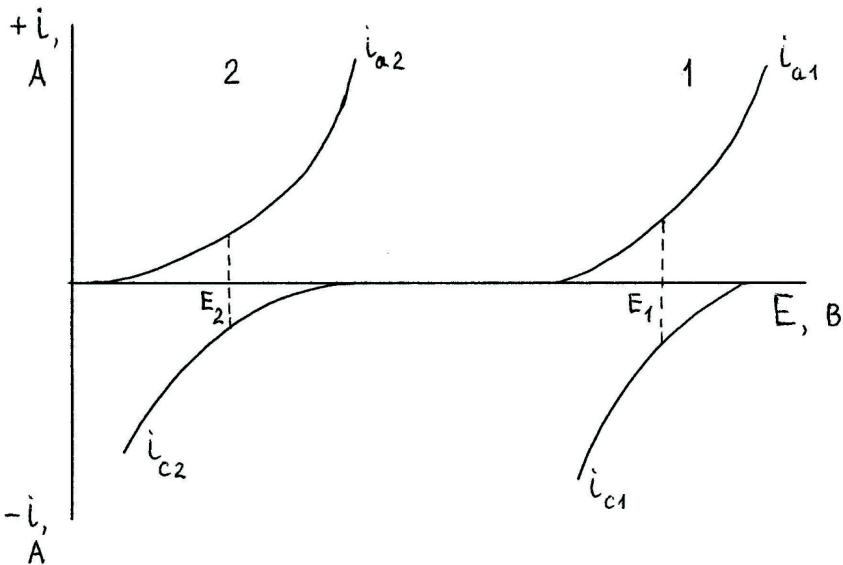
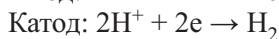
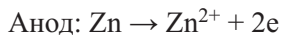


Рис. 2. Зависимость токов окисления i_{a1} и i_{a2} , а также восстановления i_{c1} и i_{c2} от потенциала для двух окислительно-восстановительных пар. E_1 и E_2 — равновесные потенциалы пар 1 и 2

5. Сопряженные электрохимические процессы

Поясним дополнительно этот важный момент.

Ситуации такого типа возникают не только при химическом восстановлении металлов, но также при коррозии, при разложении амальгам, при контактном вытеснении одних металлов другими. Рассмотрим, например, как функционирует наиболее простая система – элемент Вольта $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4|\text{Cu}$, замкнутый через некоторое сопротивление R . На аноде происходит растворение цинка, на катоде – выделение водорода (как и сказано выше, скоростями обратных процессов можно пренебречь):



Изобразим на одном графике (рис. 3) кривые ток – потенциал для этих процессов так, как они будут получаться при изменении R от бесконечности (разомкнутая цепь) до нуля (короткозамкнутый элемент).

При разомкнутой цепи ($R \rightarrow \infty$) потенциалы электродов соответствуют неполяризованному элементу, ток равен нулю. По мере уменьшения R , как видно из рисунка, сближаются потенциалы катода и анода, а ток во внешней цепи возрастает. При коротком замыкании $R = 0$ ток в цепи максимален: большего тока эта система дать не может, а катод и анод имеют одинаковый потенциал. Такие системы, обладающие пренебрежимо малым электрическим сопротивлением, называются короткозамкнутыми.

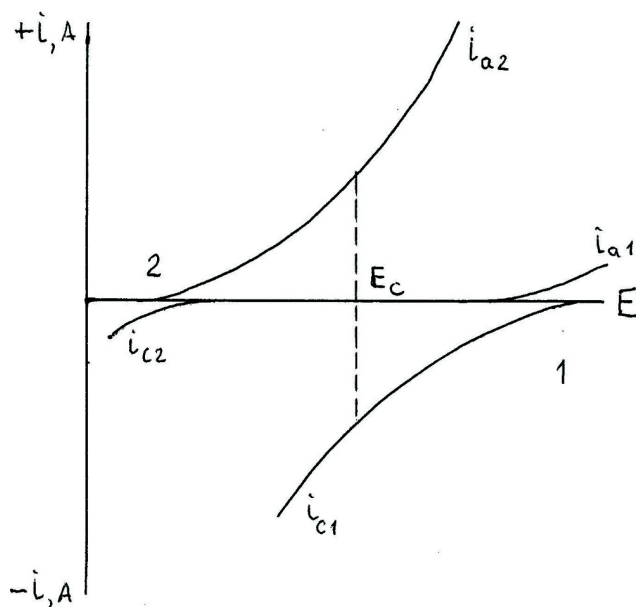


Рис. 3. Зависимость токов окисления и восстановления от потенциала для двух сопряженных процессов 1 и 2. При равенстве токов i_1 и i_2 устанавливается потенциал E_c

Приведем еще один пример системы такого же типа.

При коррозии железа в среде разбавленной соляной кислоты имеет место процесс: $\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$, который состоит из двух электродных реакций: 1) $\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ (анодный процесс) и 2) $2\text{H}^+ + 2\text{e} \leftrightarrow \text{H}_2$ (катодный процесс), которые идут самопроизвольно при помещении образца железа в раствор HCl . Вследствие баланса электронов скорости обоих процессов равны по абсолютной величине: $|I_1| = |I_2|$.

Такие параллельные реакции, вынужденно протекающие с одинаковой скоростью, носят название сопряженных. В общем случае каждая из записанных реакций состоит из прямой и обратной, причем ток каждого процесса равен алгебраической сумме катодного и анодного (для данного электрода):

$$I_1 = I_{a1} - I_{c1}, I_2 = I_{c2} - I_{a2}. \quad (7)$$

Поскольку $I_1 = I_2$, то $I_{a1} - I_{c1} = I_{c2} - I_{a2}$, а если сгруппировать по отдельности анодные и катодные процессы, то

$$I_{c1} + I_{c2} = I_{a1} + I_{a2}. \quad (8)$$

Сумма катодных токов равна сумме анодных токов. В этом состоит условие стационарности системы, обусловленное балансом по электронам. В реальных условиях, однако, процессы происходят вдали от равновесных потенциалов, поэтому в последнем равенстве обратными токами, т. е. I_{a1} и I_{c2} , пренебрегают (они во много раз меньше прямых токов), и тогда получается, что попросту ток анодного окисления восстановителя равен току катодного восстановления окислителя из другой пары, как это и показано на рис. 4:

$$I_{a2} = I_{c1}, \quad (9)$$

и при этом устанавливается компромиссный потенциал E_c .

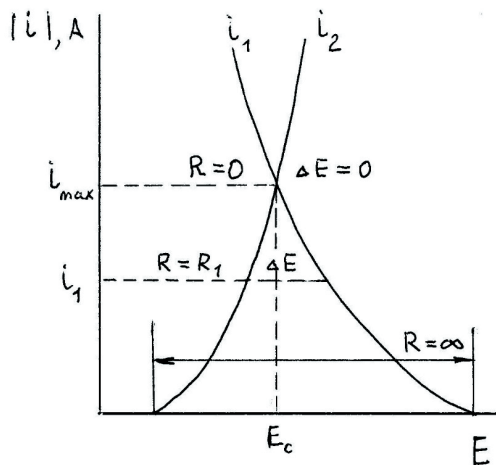
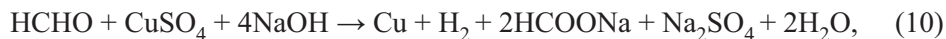


Рис. 4. Установление компромиссного потенциала в случае пренебрежимо малых обратных токов i_{a1} и i_{c2}

По аналогичному механизму происходит химико-каталитическое осаждение металлов, например, восстановление меди формальдегидом в щелочной среде:



в котором имеют место парциальные реакции восстановления ионов меди и окисления альдегида, а также и рассматриваемое здесь восстановление никеля гипофосфитом.

Восстановители и поляризационные кривые

Наряду с рассматриваемым в данной книге классическим восстановителем гипофосфитом натрия – NaH_2PO_2 , наиболее широко используемые восстановители – это борогидрид натрия (NaBH_4) и его производные (например, диметиламин-боран – $(\text{CH}_3)_2\text{HN}\cdot\text{BH}_3$), гидразин ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), формальдегид (HCHO). Как уже отмечалось, окислительно-восстановительные потенциалы разных восстановителей, применяемых при химической металлизации, в нейтральных средах лежат вблизи минус одного вольта (-1 В) по водородной шкале, смещаясь в сильноокислой среде на $0,5 \text{ В}$ в положительном направлении, а в сильнощелочной – на столько же в отрицательном.

В процессе окисления этих восстановителей, протекающем сопряженно с восстановлением металлов, потенциал смещается в положительном направлении, в то время как потенциал выделяемых металлов – в отрицательном направлении от их равновесных потенциалов. В результате поверхность приобретает некоторый компромиссный потенциал, при котором одновременно происходит окисление восстановителя и выделение металла.

При исследованиях процессов указанного типа можно отдельно получить поляризационные кривые для электрохимического выделения металла (катодным током от постороннего источника, то есть в отсутствие восстановителя) и для анодного окисления восстановителя в отсутствие ионов осаждаемого металла, точно так же, как это показано на рис. 4. Близкое совпадение потенциала, при котором пересекаются эти модельные кривые (то есть потенциала, при котором скорости катодного и анодного процесса равны), со стационарным потенциалом, измеряемым в ходе реального процесса, говорит об электрохимической природе последнего. Из величины плотности тока i [mA/cm^2], соответствующей потенциалу пересечения поляризационных кривых, можно рассчитать скорость образования покрытия и сравнить с реальной скоростью (которую находят, например, по привесу образца):

$$v \text{ [мкм/час]} \approx 1,23 i. \quad (11)$$

Данная формула является ориентировочной, так как выведена в расчете на образование чистого никеля, а не сплава его с фосфором.

Иногда пересчет ведут на скорость, выраженную в миллиграммах на квадратный сантиметр в час; тогда коэффициент примерно равен $1,09$.

На деле скорость в мкм/час является несколько большей еще и по причине более низкой плотности материала по сравнению с чистым никелем.

Многочисленные измерения, выполненные за последние полвека, показали, что в большинстве случаев химико-каталитическое восстановление действительно имеет электрохимическую природу, однако в силу того, что оно всегда имеет место на свежесозданной поверхности, обладающей каталитическими свойствами, модельные кривые (полученные по отдельности) отличаются от реальных, так как свойства поверхности за время исследования, например, окисления восстановителя, успевают измениться. Вообще поверхность сплава никеля с фосфором обладает более выраженными каталитическими свойствами по сравнению с чистым никелем.

Тем не менее электрохимическое моделирование в различных вариантах принесит ценную информацию.

Как уже отмечалось, диффузионные ограничения скорости как катодного, так и анодного процессов незначительны. Заметим также, что стандартные плотности тока обмена обоих процессов окисления – восстановления (как никеля, так и гипофосфита-фосфита) довольно низки, в связи с чем тафелевские области соответствующих поляризационных кривых распространяются до сравнительно высоких перенапряжений.

Поэтому допустимо считать, что оба процесса происходят в логарифмической (тафелевской) области, то есть для каждого из них справедливо уравнение Тафеля, которое мы приведем в виде

$$\lg i = \lg i_0 + \alpha n F \Delta E / (2,3RT), \quad (12)$$

где i_0 – плотность тока обмена данного процесса, α – соответствующий электрохимический коэффициент переноса ($0 < \alpha < 1$), n – число электронов, переносимых в единичном процессе (в данном случае $n = 2$), ΔE – отклонение реального потенциала от равновесного для данной реакции. Эта ситуация показана на рис. 5. Из чисто геометрических соображений можно показать (приводим уравнение без вывода), что в простейшем случае, когда $\alpha = 0,5$ (т. е. $\alpha n = 1$), величина логарифма плотности тока при реальном смешанном потенциале E^* (при котором равны токи окисления гипофосфита и восстановления никеля) составляет

$$\lg i = 0,5[\lg i_0(1) + \lg i_0(2)] + F \Delta E_{1-2} / (4,6RT), \quad (13)$$

или, для температуры 95 °С,

$$\lg i = 0,51 \lg [i_0(1)i_0(2)] + 6,85 \Delta E_{1-2}, \quad (14)$$

где индексами 1 и 2 обозначены катодный и анодный процессы, $i_0(1)$ и $i_0(2)$ – плотности токов обмена анодного и катодного процессов, а ΔE_{1-2} – разность между равновесными (для конкретных условий) потенциалами реакций восстановления никеля и окисления гипофосфита, выраженная в вольтах. Отсюда можно видеть, что наблюдаемая скорость выделения металла больше всего зависит от этой разности потенциалов, а также от величин токов обмена, которые определяются каталитическими свойствами поверхности. Хотя подстановка известных величин в данное уравнение дает правильный порядок скорости процесса, следует понимать, что это не более чем грубая оценка, так как мы не учли параллельного процесса выделения водорода, что усложнило бы анализ.

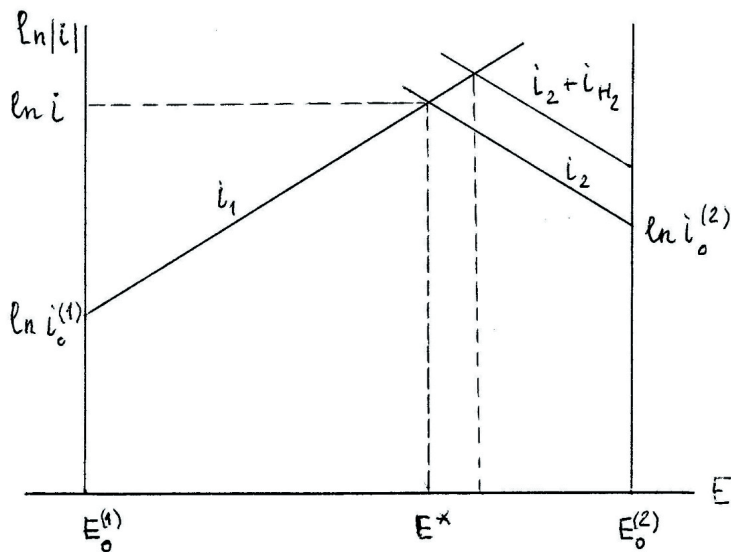


Рис. 5. Тафелевские кривые для окисления гипофосфита i_1 , для восстановления ионов никеля i_2 и выделения водорода $i(H_2)$, имеющие вид $\ln(i) = \ln(i_0) + k(E - E_0)$

Однако данный подход вполне можно обобщить, одновременно рассмотрев все три процесса, тем более что выделение водорода также заведомо имеет место в тафелевской (недиффузионной) области. Очевидно, что, как можно видеть из рис. 5, процесс выделения водорода приводит к некоторому смещению смешанного потенциала в отрицательном направлении. Если постулировать, что скорость выделения водорода равна (в терминах плотности тока) скорости выделения металла, что довольно близко соответствует действительности, то вместо (14) получается

$$\lg i(\text{Ni}) = 0,51 \lg [i_0(1)i_0(2)] + 6,85 \Delta E_{1-2} - 0,15, \quad (15)$$

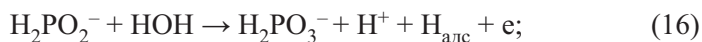
а для нахождения скорости осаждения можно воспользоваться уравнением (11). Уравнение (15) показывает, что, скажем, при $\Delta E_{1-2} = 0,5$ В плотность тока выделения никеля превышает его плотность тока обмена (на данной каталитически активной поверхности и при температуре 95°C) более чем на 3 десятичных порядка, т. е. в несколько тысяч раз. При более высокой или более низкой скорости выделения водорода несколько изменяется только последнее слагаемое в уравнении (15).

6. Механизм процесса электрокаталитического восстановления

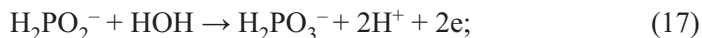
Приводимые ниже сведения, касающиеся механизма процесса, получены в результате значительной экспериментальной и теоретической работы многих исследователей, в частности [16–23], и согласуются с большинством опытных данных.

В ранних работах полагали, что металл непосредственно восстанавливается атомарным водородом, образуемым на каталитической поверхности из молекулы восстановителя, но эта точка зрения не подтвердилась: по такому механизму ($\text{Ni}^{2+} + 2\text{H} = \text{Ni} + 2\text{H}^+$) водород должен был переходить в воду, а в действительности он выделяется в виде газа. Поэтому необходимо рассматривать по отдельности процессы, происходящие с восстановителем и с выделяемыми компонентами.

В несколько упрощенном виде процесс, при котором восстановитель отдает электроны покрываемой каталитической поверхности (гетерогенный гидролиз гипофосфита), записывается как

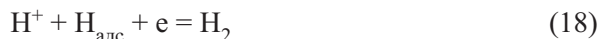


этот процесс происходит в адсорбированном состоянии на каталитической поверхности. При простом растворении в воде гомогенный гидролиз гипофосфита идет очень медленно. В справочниках, где приводятся термодинамические данные о стандартных потенциалах реакций, данный процесс записывают как двухэлектронный (каким он в действительности и является):



однако предыдущая схема (16) более точно соответствует реальности. Дело в том, что атом водорода в ионе H_2PO_2^- , связанный непосредственно с атомом фосфора (рис. 1), замещается гидроксо-группой из молекулы воды, в результате чего ион гипофосфита H_2PO_2^- переходит в ион фосфита H_2PO_3^- , отщепленный атом водорода адсорбируется на поверхности, а поверхность приобретает электрон. Это и отражено в записи (16).

Оставшийся ион водорода из воды присоединяет электрон вместе с адсорбированным атомом водорода, образуя газообразный водород:



Изложенная схема доказана с помощью радиоактивных нуклидов: Сутягина А. А., Горбунова К. М. и Глазунов М. П. в работах [21–23] показали, что выделяющийся молекулярный водород содержит в равном количестве атомы как из связи Р-Н гипофосфита, так и из воды. Соответственно, окисление гидридного водорода происходит только до атомарного состояния. Атомарный водород затем выделяется в виде молекулярного газа и не принимает в дальнейшем участия в восстановлении никеля.

Таким образом, идет ли окисление гидридного водорода гипофосфита до атомарного состояния – уравнение (16) или до протона – уравнение (17), за-

висит от каталитической поверхности восстановленного сплава. Как показано в [21–23], в цитратных растворах с рН 4,5 справедливо уравнение (16). Однако в более поздних работах [26, 33] в этилендиаминовых растворах с рН 10,2–10,9 было показано, что возможно окисление гидридного водорода гипофосфита до протона, и тогда справедливо уравнение (17).

Важно подчеркнуть, что в данном случае, как и в других процессах электрохимического типа, ион металла получает электроны не прямо от молекулы восстановителя, а опосредованно – от всей поверхности электрода-катализатора. Другими словами, происходит обмен электронами через металл, который является резервуаром электронов. Именно это и дает возможность изучать и моделировать подобные каталитические процессы путем их разделения на два – на катодный и анодный процессы.

При этом **скорость анодного окисления восстановителя очень сильно зависит от свойств каталитической поверхности металла**, поэтому и скорость всего процесса наиболее часто определяется этими свойствами. Реакция идет по первому порядку (при постоянном потенциале электрода). Кроме того, скорость электрохимического окисления восстановителя снижается при уменьшении рН (примерно вдвое при снижении рН на единицу) и очень мала при высокой кислотности (рН < 3,0). Из уравнения реакции гидролиза видно, что ее равновесие в кислой среде должно смещаться влево, то есть в сторону образования гипофосфита, что и наблюдается на практике. Поэтому столь кислые растворы на практике не применяются.

Гидролиз гипофосфита (то есть его взаимодействие с водой) имеет место и в отсутствие ионов никеля в растворе; тогда единственным процессом восстановления является выделение водорода. Если же в растворе есть ионы никеля, то они также начинают присоединять электроны, переходя в атомы никеля. Скорость гидролиза слабо зависит от электрохимического потенциала (так как определяется в основном химической стадией), но зависит от состояния электрода – значительно выше на свежесаженной поверхности Ni-P. В присутствии ионов никеля состав выделяемого молекулярного водорода, конечно, изменяется по сравнению с простым гидролизом гипофосфита, что и наблюдалось экспериментально. В этом случае большая часть выделяемого газообразного водорода происходит из водорода гипофосфита, непосредственно связанного с атомом фосфора [21–23, 25].

Сопреженный процесс выделения никеля на этой поверхности:



причем этот процесс, происходящий на каталитической поверхности, включает и участие комплексных соединений, и образование каких-либо промежуточных частиц, то есть является на деле многостадийным. При рН > 3 скорость выделения никеля становится уже достаточно высокой.

Одновременно с выделением водорода и металлического никеля на свежесформированной каталитической поверхности происходит выделение элементарного фосфора, как часто предполагают, в результате реакции диспропорционирования:



Реальный процесс может быть и иным, в частности он может происходить с участием электронов, например

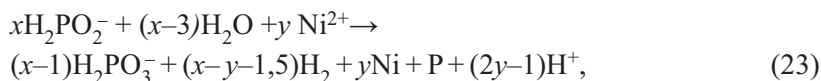


или, (что более вероятно)



В литературе имеются и другие схемы выделения элементарного фосфора. В действительности параллельно идут несколько процессов, и поэтому отдельную реакцию, по которой выделяется P в нулевой степени окисления, выделить (вычлениить) вряд ли удастся; она всегда сопряжена с другими реакциями. Главное состоит в том, что в результате всех процессов покрытие всегда содержит, кроме никеля, и элементарный фосфор, концентрация которого достигает 15 атомных процентов, а иногда и больше. Скорость процесса образования фосфора несколько возрастает при увеличении кислотности – уравнения (20, 21), именно поэтому покрытия, полученные в кислой среде, содержат больше фосфора. Скорость выделения никеля, как уже было указано, в кислой среде, напротив, резко уменьшается. Скорость выделения фосфора при этом сильно зависит от концентрации гипофосфита: при низких рН примерно по второму порядку, в силу чего уравнение (22) наиболее вероятно, хотя влияние кислотности говорит в пользу механизмов (21) или (20).

Таким образом, электроны, освобождаемые при гидролизе гипофосфита, идут на восстановление как никеля, так и водорода, и, кроме того, параллельно этим процессам выделяется фосфор. Поэтому суммарная реакция оказывается довольно сложной и в целом ее можно записать в общем виде как



где смысл величин x и y определен несколько дальше.

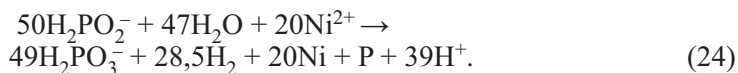
Отсюда видно, что происходит подкисление раствора (то есть образование новых ионов водорода H^+). При этом рН вблизи поверхности осаждаемого Ni-P сплава pH_s может быть на 1–2 единицы ниже pH_0 в объеме раствора [24, 33]. В этом состоит существенное отличие от электрохимического осаждения Ni, когда происходит подщелачивание поверхностного слоя покрытия за счет восстановления водорода из воды. Как следует из уравнения (23), изменение рН почти вдвое превышает убыль концентрации ионов никеля (в молях на литр): коэффициент $(2y-1)$ при H^+ вдвое выше, чем (y) при Ni^{2+} . Изменение рН может оказаться даже и несколько более значительным из-за того, что ионы фосфита H_2PO_3^- частично диссоциируют по второй ступени (в отличие от гипофосфита). Подкисление приводит к уменьшению скорости процесса, а также влияет на состав и свойства покрытий; поэтому в растворы при многократном использовании необходимо вводить буферизирующие добавки, что и отличает применяемые в промышленности растворы.

Величина y в данном уравнении определяется тем, во сколько раз содержание никеля в осадке (в атомных процентах) выше содержания фосфора (например, при 5 ат.% фосфора $y = 19$). Эту величину можно определить с помощью анализа химического состава осадка.

Отношение $z = x/y$, то есть молярное соотношение между затраченными количествами гипофосфита (x) и никеля (y), составляет 1,5–3 (чаще всего близко к 2,5). Это отношение зависит от условий процесса и от величины компромиссного потенциала. Условия процесса определяются в основном относительной скоростью выделения водорода, которая, в свою очередь, зависит от pH (при низких pH она выше), а с другой стороны – чем компромиссный потенциал отрицательней, тем доля водорода меньше.

Таким образом, определив величину z и уже зная y , мы определяем величину x . Вся эта стехиометрия, однако, не зависит от конкретного механизма выделения фосфора – химического или электрохимического – и даже от более тонких особенностей этого процесса.

Поэтому для расчетов изменения состава растворов достаточно иметь данные о концентрации фосфора в осадках и о скорости расхода гипофосфита в растворе. Например, при $y = 20$ и $z = 2,5$ (т. е. $x = 50$) суммарное уравнение принимает вид



Вводится понятие **коэффициента использования гипофосфита**. Полезным расходом считается его расход на восстановление никеля и фосфора. В случае уравнения (24) из 50 молекул гипофосфита 40 расходуется на восстановление никеля и две на выделение фосфора, следовательно, искомым коэффициент составляет 84 %.

Приведем также конкретные экспериментальные результаты [25]; коэффициент использования гипофосфита здесь рассчитан из данных материального баланса и масс-спектрометрического анализа газа, выделяющегося в процессе восстановления Ni-P покрытий (pH 4,3, содержание фосфора 16,9 ат.%). В данном случае на восстановление никеля израсходовано 75 % гипофосфита, на выделение фосфора – 14 %, остальное – на гидролиз. Таким образом, коэффициент использования гипофосфита составил 89 %.

При $x = 20$ и $y = 9$ ($z = 2,22$, содержание фосфора 10 ат.%) суммарное уравнение принимает вид



Рассматривая подобные суммарные уравнения реакций, не следует забывать, что в действительности они складываются главным образом из параллельно протекающих процессов (16), (18) и (19). Разделить эти процессы можно, если выполнить измерения зависимости тока от потенциала на свежесаженном никель-фосфорном электроде. Другими словами, необходимо снять на нем, как об этом говорилось выше, поляризационные кривые раздельно в двух растворах: а) анодную кривую, то есть процесс (16) в рабочем растворе, не содержащем ионов никеля, и б) катодную кривую, то есть сумму процессов (18) и (19) в рабочем растворе, не содержащем ионов

гипофосфита. Температура должна быть той же, что в рабочих условиях. Именно такие кривые были получены нами в [20]. Потенциал, при котором катодный и анодный токи на одинаковых электродах были равны (как на рисунках 3 и 4), соответствовал при 90 °С плотности тока около 20 мА/см², т. е. вполне реальной скорости осаждения никеля. Это еще один аргумент в пользу электрохимического механизма суммарного процесса. К такому же выводу пришел М. Паунович [27] в отношении процесса химического восстановления меди формальдегидом.

В целом процесс для каждого из компонентов складывается из следующих стадий: диффузионный подвод реагента к поверхности, адсорбция на поверхности, обмен с ней электронами, десорбция продукта реакции и обратная его диффузия в раствор (за исключением материала, осажденного на поверхности).

Осадки, содержащие высокие концентрации фосфора, получают нанокристаллическими или аморфными; это непосредственно следует из рентгенограмм получаемых покрытий. Видимо, можно также считать, что это твердые растворы фосфора в никеле. Атомные радиусы никеля и фосфора близки (соответственно, 0,124 и 0,128 нм), поэтому скорее всего это твердые растворы замещения. Интересно, однако, отметить, что, хотя атомный радиус фосфора выше, чем таковой у никеля, в присутствии фосфора период решетки несколько снижается. Причина этого неясна, однако можно предположить, что пара электроположительного и электроотрицательного элементов имеет склонность к уменьшению взаимных межатомных расстояний в смешанной кристаллической решетке, как это имеет место в их соединениях (поправка Шомакера – Стивенсона).

В результате термической обработки покрытий при температуре около 400 °С фосфор реагирует с никелем с образованием фосфидов, и при этом резко возрастает твердость покрытий. Правда, если термообработку выполнять при более высокой температуре, то твердость может вновь снизиться из-за структурных изменений, поэтому важно правильно выдерживать температурные условия и длительность обработки. Оптимальные условия термообработки зависят не только от содержания фосфора в покрытии, но и от других примесей (углерод, сера) и будут рассмотрены в последующих разделах.

Сходная ситуация имеет место и при восстановлении гипофосфитом кобальта, а также при восстановлении никеля борсодержащими восстановителями. В последнем случае вместо фосфидов образуются бориды никеля. Интересные данные о зависимости твердости Ni-P и Ni-B сплавов от термообработки приведены в [25].

Таким образом, в отношении всего суммарного процесса можно сделать следующие выводы:

1. Электрокаталитическое (химическое) выделение никеля является процессом, происходящим при смешанном потенциале, причем сопряженный анодный процесс – это окисление гипофосфита, а сопряженные катодные процессы – восстановление никеля и водорода. Одновременно имеет место диспропорционирование гипофосфита, сопровождающееся соосаждением элементарного фосфора.

2. Параллельное выделение водорода всегда имеет место и в основном оно аналогично процессу, происходящему при гидролизе гипофосфита. Однако соотношение атомов водорода, происходящих из воды и из гипофосфита, оказывается другим и зависит от каталитических свойств осаждаемого сплава.

3. Процесс сопровождается подкислением раствора, образованием и накоплением в растворе малорастворимого фосфита.

В дополнение к этому можно отметить, что концентрационно-диффузионная картина в данном случае сравнительно проста. Толщина нернстовского диффузионного слоя, образованного вблизи поверхности, где образуется осадок, определяется в основном перемешиванием выделяющимся водородом и поэтому довольно мала. Для практически наблюдаемой скорости выделения газа ее можно оценить по формуле (4.13) из монографии [28] примерно в 10^{-3} см. В этом слое имеет место перенос ионов никеля к поверхности и обратный перенос ионов водорода; эти два процесса практически компенсируются в смысле баланса заряда. Кроме того, перенос гипофосфита к электроду компенсируется переносом фосфита от электрода вглубь раствора. Поэтому градиенты потенциала, которые могут быть обусловлены концентрационными градиентами, практически отсутствуют, и вблизи рабочей поверхности электрического поля нет.

Понятно, что перенос вещества вблизи поверхности является чисто диффузионным, так как в отсутствие электрического поля миграции ионов не наблюдается. Поскольку при обычной скорости выделения металла, соответствующей примерно $i = 0,02$ А/см², градиент концентрации ионов никеля в этом слое составляет приблизительно $i/(DnF) \approx 10^{-2}$ моль/см⁴, то для объемной концентрации 10^{-4} моль/см³ и указанной толщины диффузионного слоя это соответствует приэлектродному изменению концентрации примерно в 10 %. Это еще раз подтверждает сделанный выше вывод о смешанной кинетике процесса с относительно слабым диффузионным торможением.

7. Основные компоненты растворов для химико-каталитического осаждения сплавов никель – фосфор, их концентрация и роль

7.1. Соединения никеля

Содержание солей никеля чаще всего соответствует 4–7 г/л по металлу (0,07–0,12 моль/л), причем наряду с хлоридом никеля (гексагидратом), который содержит 24,7 % никеля (в пересчете на массу металла), и сульфатом $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (20,9 % никеля) применяют также следующие соли (в скобках указано процентное содержание в них металла): NiCO_3 (49,4 %), $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (18,0 %), $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (14,8 %), $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (22,4 %) и основной карбонат никеля $(\text{NiOH})_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (42–48 % в зависимости от

содержания воды). Последний представляется довольно перспективным. В приводимых ниже рецептурах все эти вещества практически взаимозаменяемы (с учетом процентного содержания металла). Тем не менее сульфат и хлорид используются наиболее широко по причине их невысокой цены.

При меньшем содержании солей никеля (и постоянной концентрации восстановителя) скорость осаждения покрытия пропорционально снижается; в то же время увеличение содержания никеля в тех же условиях не приводит к ускорению процесса, а даже несколько замедляет его.

7.2. Восстановитель – гипофосфит натрия

Средняя величина концентрации гипофосфита натрия составляет 20–30 г/л, или 0,2–0,3 моль/л. Это в мольном отношении примерно в 2,5 или 3 раза больше по сравнению с ионами никеля; такое соотношение приблизительно соответствует скоростям расхода этих компонентов и обеспечивает наиболее высокую скорость осаждения. Дальнейшее увеличение содержания восстановителя, как и ионов никеля, не позволяет существенно повысить скорость процесса, да еще при этом отрицательно сказывается на устойчивости раствора (может начаться его самопроизвольное разложение с выделением порошка металла во всем объеме). Кроме того, это бесполезно и с точки зрения увеличения содержания фосфора в осадке. Поэтому более высокие концентрации гипофосфита, чем 40 г/л, на практике не применяются. В некоторых рецептурах концентрация гипофосфита существенно ниже, но это не дает никаких преимуществ.

Расход $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ составляет примерно 4–5 граммов на 1 грамм осажденного Ni-P сплава.

Итак, наилучшее мольное соотношение ионов гипофосфита к ионам никеля составляет $z = 2,5\text{--}3,0$; при меньшем содержании восстановителя снижается скорость процесса и количество фосфора в осадках, а при большем ухудшаются их свойства.

7.3. Ускорители, лиганды и буферирующие вещества

Наряду с соединениями никеля и гипофосфитом натрия растворы содержат также некоторые дополнительные компоненты.

Монокарбоновые и/или дикарбоновые кислоты и их соли, которые добавляют к нейтральным и слабокислым растворам, при сравнительно невысоких концентрациях ускоряют процесс осаждения [17, 29–32]; вероятно, это связано со сдвигом смешанного потенциала в отрицательном направлении. Этот сдвиг обусловлен снижением химической активности свободных ионов никеля. При более высоких концентрациях органических кислот скорость осаждения, достигнув максимума, снижается. Общая зависимость скорости процесса от концентрации органической кислоты показана на рис.6.

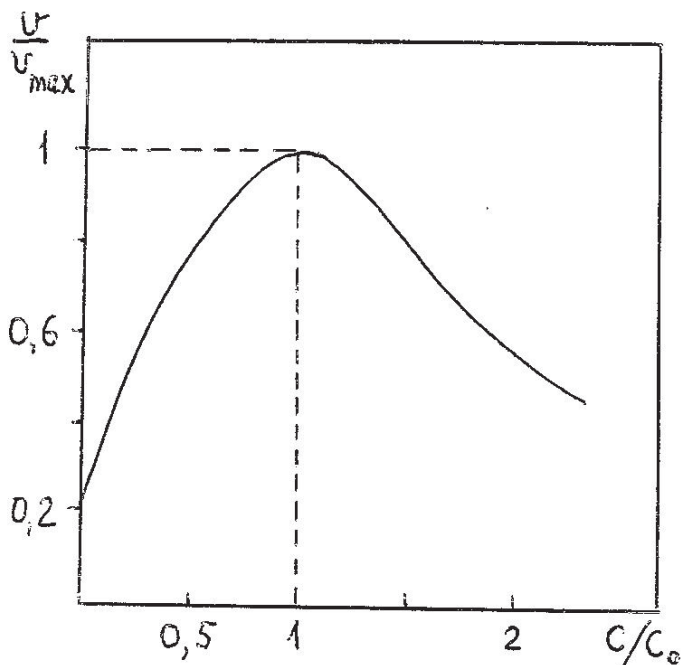


Рис. 6. Зависимость скорости осаждения сплава от относительной концентрации органической кислоты. c_0 – оптимальная концентрация

Оптимальная кислотность растворов соответствует рН около 6, но почти всегда рекомендуют более высокую кислотность (рН 4,5–5,0), так как ее легче регулировать и, кроме того, более кислые растворы стабильнее: они работают медленнее (замедляется основной процесс), но в них значительно выше растворимость фосфитов, меньше осаждаются гидроксиды и основные соли. При добавлении органических кислот рН несколько уменьшается; этим отчасти объясняется снижение скорости осаждения при их концентрации выше оптимальной. Более подробно этот вопрос обсуждается в п. 11.

Следует иметь в виду, что при подкислении не только снижается скорость процесса, но и возрастает содержание фосфора в покрытиях (поскольку выделение никеля замедляется при снижении рН, а при рН около 3,0 прекращается). Влияние рН на содержание фосфора в покрытиях слабее выражено в концентрированных по гипофосфиту растворах.

Для поддержания кислотности (буферирования) и увеличения скорости осаждения применяют малоновую, янтарную, пропионовую, аминокислотную, гликолевую или другие органические (как одноосновные, так и двухосновные) кислоты и их соли: ацетат натрия, цитрат аммония – то есть чаще всего те органические кислоты (соли), анионы которых образуют комплексные соединения с ионами никеля.

При этом следует отметить, что в слабокислой среде комплексообразование с ионами никеля осуществляется карбоксильными группами, а в щелоч-

ной среде в комплексообразовании принимают участие еще и оксогруппы кислот, таких как молочная, гликолевая, яблочная, лимонная, винная и другие кислоты как бидентантные лиганды.

Поскольку указанные вещества обладают не только комплексобразующими, но и буферными свойствами (увеличивают буферную емкость растворов), они препятствуют быстрому снижению pH во время работы растворов в результате реакции (19). Интересно, что органические кислоты влияют на внутренние напряжения в покрытиях. Механизм этого явления остается неясным, но, скорее всего, это связано с незначительным включением осколков органических кислот или углерода из этих молекул в покрытия.

Для тех же целей, а также для предотвращения выпадения малорастворимого фосфита никеля добавляют такие комплексобразующие вещества, как молочная кислота и некоторые аминокислоты. Эти вещества отчасти совпадают с теми, которые используют для увеличения скорости осаждения и буферирования. Они позволяют работать при более высоких pH, так как улучшают растворимость фосфита в этих условиях. **Оптимальная концентрация этих веществ, как и перечисленных выше, сравнима с концентрацией гипофосфита.**

Указанные вещества полезны еще и тем, что даже при pH выше 7 гидроксид никеля не выпадает в их присутствии в осадок, хотя pH гидратообразования никеля около 6,0. Кроме того, в результате комплексообразования они препятствуют выпадению осадка фосфита никеля (особенно аминокислоты), хотя и несколько снижают при этом скорость осаждения. Аминокислоты и дикарбоновые кислоты, как иногда полагают, еще и активируют реакцию окисления гипофосфита.

Важные для процесса характеристики нескольких из применяемых при химическом никелировании органических кислот [9], наряду с уксусной кислотой и ацетатами, перечислены ниже.

Пропионовая (пропановая) кислота C_2H_5COOH является слабым комплексующим агентом в нейтральной среде, более сильным в слабокислой. Снижает концентрацию фосфора в покрытиях и приводит к повышению твердости при $pH < 6$.

Малоновая кислота $CH(COOH)_2$ – сильный комплексант, особенно в нейтральной среде, несколько снижает внутренние напряжения в покрытиях.

Янтарная кислота $C_2H_4(COOH)_2$ и **глутаровая** кислота $HOOC(CH_2)_3COOH$ – относительно слабые комплексанты, сильно ускоряют процесс осаждения, вызывают незначительные напряжения растяжения.

Адипиновая кислота $HO_2C(CH_2)_4CO_2H$ – также довольно слабый комплексант, однако сильно влияет на величину внутренних напряжений (приводит к напряжениям сжатия) и значительно снижает твердость покрытий (ниже 400 МПа).

Молочная кислота $CH_3CH(OH)CO_2H$ является сильным комплексантом в кислой среде (при $pH < 6$), способствует образованию блестящих и пластичных покрытий.

Лимонная кислота $HOOC-CH_2-C(OH)COOH-CH_2-COOH$ легко образует комплексы как в слабокислой, так и в нейтральной и слабощелочной среде, приводит к развитию высоких напряжений растяжения.

7.4. Стабилизаторы и блескообразователи

Стабильность растворов для химического осаждения никель-фосфорных покрытий может быть нарушена из-за локального перегрева, повышенной концентрации восстановителя, а также присутствия следов посторонних элементов в электролите, в результате чего опять-таки может начаться самопроизвольное разложение раствора. Именно поэтому в растворы и добавляют вещества, играющие роль стабилизаторов.

Стабилизаторы – это тиомочевина, тиосульфат, сульфид (или хромат) свинца или висмута (2–3 мг/л), другие серосодержащие соединения и соли некоторых других металлов (сурьмы, олова, кадмия), триоксид молибдена (около 10 мг/л), уротропин, а также малеиновая кислота (или ее ангидрид). Они несколько повышают скорость образования покрытия (и сокращают расход гипофосфита), но в более высоких концентрациях резко снижают скорость осаждения, ингибируя основные процессы – выделения никеля и водорода; эти вещества являются каталитическими ядами. Так, высокая скорость осаждения в присутствии ионов свинца имеет место при их концентрации от 0,01 до 1 мг/л, а при более высокой концентрации резко уменьшается (рис. 7).

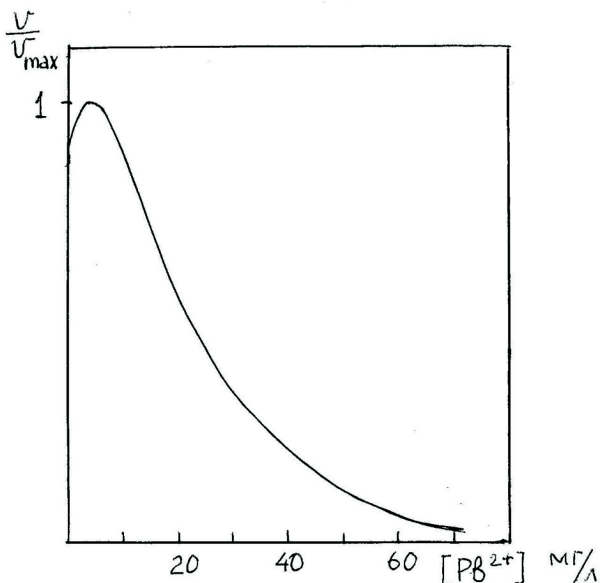


Рис. 7. Скорость осаждения в присутствии стабилизаторов – ионов Pb^{2+}

Разложение растворов отчасти связано и с накоплением в растворе продукта окисления гипофосфита, а именно малорастворимого фосфита никеля ($NiHPO_3$). Фосфит обычно начинает выпадать ориентировочно после осаждения суммарно около 100 мкм покрытия (его растворимость в слабых кислых растворах около 80 г/л). Выпадающие мелкие частицы, во-первых, попадают на поверхность покрываемых изделий и снижают качество по-

крытия, а во-вторых, на них начинает выделяться металлический никель, что и приводит к порче раствора. Стабилизаторы же адсорбируются на поверхности только что выпавших коллоидных частиц и, являясь каталитическими ядами, затрудняют образование там зародышей кристаллизации никеля, тем самым не допуская самопроизвольного разложения раствора по всему объему.

В последнее время по экологическим причинам от стабилизаторов, содержащих тяжелые металлы, стараются отказаться и вместо них используют пероксид водорода, тиомочевину или тиосульфат.

Кроме того, добавляют смачиватели и блескообразователи – те же, что при электрохимическом осаждении, так как механизм их действия аналогичен. Происходит сглаживание микрошероховатостей с очень малой амплитудой, близкой к длине волны видимого света (около 0,5 мкм). Этому процессу способствует образование на поверхности очень тонкой сорбционной пленки блескообразователя. Сильным блескообразующим действием обладают в разных растворах ацетиленовые спирты (например, бутиндиол), ароматические альдегиды, красители разных типов, некоторые серосодержащие органические соединения.

7.5. Слабощелочные растворы

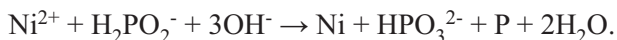
В целом растворы применяются главным образом слабокислые (рН 4–5), нейтральные (рН 6–7) и слабощелочные (рН от 8 до 9).

Нейтральные и слабокислые растворы чаще используют при осаждении покрытий на магний, титан, некоторые неметаллы, а также при осаждении многокомпонентных сплавов, например, с кобальтом. Интерес к щелочным растворам связан главным образом с тем, что их рабочая температура ниже по сравнению с кислыми, составляя 70–80 °С и ниже, иногда даже до 35–40 °С. Это позволяет наносить покрытия на материалы, которые не переносят высоких температур. Преимуществом щелочных растворов является и большая длительность их работы (при периодическом корректировании). Это обусловлено лучшей растворимостью фосфита в щелочных растворах по сравнению со слабокислыми (более 300 г/л). Покрытия из щелочных растворов, однако, более пористы.

В щелочных растворах регулятором рН является аммиак (вместе с хлоридом аммония или натрия), а также цитрат натрия или аммония. Никель в таких растворах восстанавливается, возможно, из аммиакатных ионов; скорость соосаждения фосфора в них довольно велика – восстановление фосфора происходит по электрохимическому механизму – уравнение (21), в связи с чем такие покрытия нередко содержат 8–10 и более ат.% фосфора и могут быть аморфными [33].

Щелочные растворы других типов содержат пирофосфат натрия (калия), триэтанолламин, хлорид аммония и работают в более щелочной области, до рН 10,0. В сильнощелочных этилендиаминовых растворах каталитическое разложение гипофосфита замедляется и скорость уменьшается в области рН 9–10, однако затем скорость резко возрастает при рН 10,2–10,9 и снова

уменьшается при дальнейшем увеличении $\text{pH} > 11$. При этом меняется стехиометрия процесса [26, 33]:



Содержание фосфора снижается до ~ 2 ат.%, а водород не выделяется, т.е. гидридный водород из гипофосфита окисляется до протона H^+ . Однако ввиду трудностей поддержания pH в столь узкой области применение таких растворов на практике пока не получило распространения.

8. Процесс составления растворов

При составлении растворов для химического осаждения никеля все указанные выше компоненты растворяют отдельно, затем соединяют и корректируют pH кислотой (соляной или серной) или щелочью (содой, аммиаком). При этом раствор гипофосфита вводят лишь непосредственно перед началом осаждения в связи с опасностью разложения раствора.

По мере работы растворов (как щелочных, так и кислых) скорость осаждения снижается в 1,5–2 раза уже после двух часов работы (рис. 8), а содержание фосфора в покрытиях возрастает. В связи с этим необходима корректировка состава ванн (см. далее).

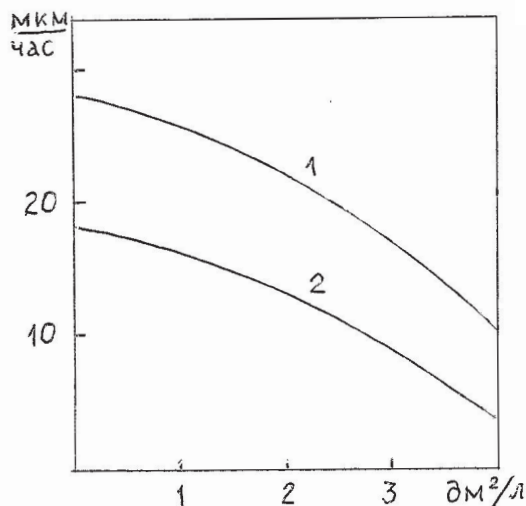


Рис. 8. Скорость осаждения в зависимости от плотности загрузки: 1 – в свежеприготовленном растворе, 2 – спустя 4 часа после начала работы

Желательно работать по возможности с чистыми реактивами. Примеси в растворах, приводящие к различным неполадкам: ионы металлов: Pb, Cd (наиболее вредные), а также Zn, Cu, Fe, Al, Cr, анионы роданида и нитрата [34]. В их присутствии (при разных концентрациях, но в основном порядка 10 мг/л) образуются темные покрытия, снижается скорость осаждения, а иногда происходит разложение раствора.

9. Ванны, температура, плотность загрузки ванн и причины низкого качества покрытий

Покрытия получают в стальных эмалированных (либо футерованных стойким материалом), стеклянных, полипропиленовых или фарфоровых ваннах, снабженных нагревателем и устройством для перемешивания раствора. В случае ванн из нержавеющей стали Х18Н9Т или из титана необходима анодная защита корпуса путем подачи положительного потенциала от +1,5 до +2 В. Это исключает выделение никеля на стенках ванны. Объем ванн – от лабораторных масштабов до тысяч литров.

Температура процесса должна быть достаточно высокой; при низких температурах скорость осаждения резко уменьшается. **Рекомендуемая для подавляющего большинства процессов температура составляет 85–92 °С** (при более высокой температуре возрастает вероятность разложения раствора). Хотя имеется несколько рецептур (щелочных) для более низких температур, подходящих для объектов, не переносящих сильного нагрева. Скорость осаждения в рабочих условиях составляет 5–20 мкм/ч (в среднем около 10 мкм/час).

Во время осаждения важно соблюдать **плотность загрузки** изделий, которая **не должна превышать 3 дм² поверхности на 1 л раствора**. Скорость осаждения максимальна при плотности загрузки 0–0,5 дм²/л; при возрастании плотности всего до 1,0 дм²/л она падает в 2–3 раза, однако в реальных условиях это наиболее часто применяемая плотность загрузки. При дальнейшем ее увеличении вплоть до 2,5–4,0 дм²/л скорость осаждения снижается незначительно (на 20–25 %), однако вновь возникает опасность самопроизвольного разложения раствора. Данные о влиянии плотности загрузки на скорость осаждения имеются в [35–37]. В среднем можно считать, что при оптимальных условиях осаждения увеличение плотности загрузки на 1 дм²/л приводит к снижению скорости осаждения на 8–10 мкм/час как в свежеприготовленных растворах, так и через несколько часов работы (рис. 8). Содержание фосфора в покрытиях в случае более высокой плотности загрузки несколько возрастает, особенно при длительной работе [38].

В процессе нанесения покрытий необходимо наряду с плотностью загрузки непрерывно контролировать рН ванны и температуру. Желательно постоянно фильтровать раствор через фильтр с порами диаметром 1–4 мкм.

Причинами слишком низкой скорости осаждения могут быть: слишком низкие концентрации ионов никеля и гипофосфита, а также рН, пониженная температура и повышенная концентрация стабилизатора или указанные выше нежелательные примеси в растворе.

Причинами получения неравномерного осадка являются: примеси посторонних металлов или органических веществ, отклонения от нормы концентраций компонентов, температуры и рН, неудовлетворительная подготовка поверхности.

Если поверхность осадка грубо шероховатая или темная, то, вероятно, недостаточна фильтрация раствора или перемешивание, неудовлетвори-

тельна предварительная подготовка поверхности или, опять-таки, в раствор попали посторонние вещества (наиболее вредные перечислены в п. 8).

Причины низкой адгезии покрытия к основе – слишком долго работающий раствор, неудовлетворительная подготовка поверхности или загрязнение ванн обезжиривания и травления (более подробно эти вопросы рассмотрены в п. 18.7).

Повышенная пористость наблюдается при наличии органических примесей или взвесей в растворе и при недостаточном перемешивании.

10. Конкретные растворы

Всего к настоящему времени предложены несколько десятков растворов, состоящих из перечисленных выше компонентов. Подавляющее большинство растворов содержит: хлорида никеля (шестиводного) 25–30 г/л или сульфата никеля (шестиводного) 15–40 г/л, гипофосфита натрия 15–30 г/л. Карбоновые, дикарбоновые кислоты или аминокислоты присутствуют в следующих количествах: лимонной 10–40 г/л, или уксусной 0–30 г/л, или гликолевой 10–50 г/л, или молочной 15–40 г/л, или пропионовой 10 г/л, или янтарной 10–20 г/л, или малоновой 20–35 г/л, или аминоксусной 30–40 г/л (либо соответствующие количества их натриевых солей). Часто используется сочетание двух кислот или солей (в уменьшенных количествах). Ускоряют процесс осаждения также фториды, бораты и пирофосфат.

Величину pH доводят до нужной величины (у разных слабокислых растворов от 4,5 до 6,0) добавлением раствора NaOH или – если требуется подкисление – разбавленной серной кислоты. В слабощелочных электролитах содержание аммиака вместе с хлоридом аммония (или натрия) составляет 25–45 г/л (аммиак добавляют до pH 8,0–9,5).

Далее, рабочие растворы содержат в качестве стабилизаторов нитрат, сульфид или хромат свинца (либо висмута, 2–15 мг/л), малеиновый ангидрид 1 г/л, тиомочевину, соединения Sn, As, Mo, Cd (например, триоксид молибдена) и, наконец, смачиватели и блескообразователи.

Несколько растворов для химического осаждения никель-фосфорных сплавов (в г/л) приведены в таблице 1. Некоторые из них отличаются от вышеприведенных стандартов.

Концентрации в таблице даны в г/л и могут отклоняться от приведенных значений в обе стороны до 10%. Ряд сходных по составу растворов приведены также в [32, 39–45].

Таблица 1. Состав различных растворов для получения покрытий Ni-P и условия осаждения (рН и температура)

Компоненты \ №№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
хлорид Ni		30	24	26		30			
сульфат Ni	21				28		33	30	45
гипофосфит Na	27	10	20	24	24	10	17	20	10
уксусная к-та						30			10
глицин									40
ацетат Na					17				
ацетат аммония						38			
цитрат Na		100	45				85		
молочная к-та	40			27					
пропионовая к-та	3			2				15	
янтарная к-та								15	
Хлорид аммония		50	20				50		
PbS (мг/л)	3			2				2	8
MoO ₃					15				
рН	4,5	8,5	8	4,6	4,6	4,5	9	5	5
температура, °C	95	90	90	93	84	95	85	90	92

Компонент \ №№	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
хлорид Ni			45		30	22		45	20	60
сульфат Ni	32	20		25			30			
гипофосфит Na	15	10	20	30	12	24	30	12	20	25
глицин										60
ацетат Na		9	45			10			10	
цитрат Na	85				10			90		
молочная к-та										
малеиновый ангидрид						2				
янтарная к-та				15						
триэтанолламин							95			
пирофосфат Na							50			
р-р аммиака 25%	60		40							
хлорид аммония	50		50		50	40		50		
PbS (мг/л)										5
рН	9,3	4,7	8,5	4,5	8,8	5,2	10	9	6	9
температура, °C	89	88	85	90	90	88	35	92	92	95

11. Композиционные покрытия Ni-P – дисперсная фаза

В ряде случаев для модификации свойств покрытий в состав раствора вводят дисперсную фазу в виде мелких частиц нитрида или карбида бора, карбидов титана, кремния (таких работ особенно много, например, [46–48], корунда, алмаза, графита [49,50], сульфида молибдена, Si_3N_4 и других веществ. При этом формируются композиционные покрытия с модифицированными свойствами – от цвета (от белого в случае нитрида бора до черного в случае графита) и температуры плавления до твердости и износостойкости, которая при включении особо твердых частиц возрастает многократно. Покрытия с карбидом кремния были использованы, например, в двигателях внутреннего сгорания.

Еще один коммерческий композит содержит включения политетрафторэтилена (ПЭТФ, тефлон). Такие покрытия [51–53] обладают очень низким коэффициентом трения, пониженной твердостью и высокой износостойкостью. Твердость снижается примерно до 3000 МПа при содержании тефлона 8–10 % по объему, но износостойкость при этом возрастает в несколько раз.

Размер частиц обычно составляет от 0,2 до 20 мкм, чаще всего 2–3 мкм, хотя имеются работы по изучению соосаждения наночастиц размером менее 10 нм [54].

Соосаждение частиц алмаза (размером около 10 мкм) и алмаза ультрадисперсной фазы (УДА с размером частиц около 2 нм), ПЭТФ (0,5 мкм) оказалось в целом более трудным по сравнению с корундом (Al_2O_3) или карбидом кремния (SiC). Однако твердость и износостойкость таких покрытий существенно превосходит все остальные. В целом возможность включения второй фазы мелких частиц размером от нанометра до микрометра в матрицу из металлического сплава положила начало новому поколению композиционных покрытий [55–59].

Термообработанные покрытия, содержащие твердую фазу (наряду с высоким содержанием фосфора), не только имеют высокую твердость (до 14000 МПа в случае частиц карбида кремния, карбида бора или алмаза), но также хорошо защищают стальную основу от коррозии. Главное же их преимущество заключается в чрезвычайно высокой износостойкости (малой истираемости), которая по сравнению с поверхностью инструментальной стали в случае алмазной дисперсной фазы выше в 12–14 раз, а в случае карбида кремния или оксида алюминия – также в несколько раз, и превышает износостойкость хромовых покрытий. Плотность покрытий в присутствии 20% дисперсной фазы снижается примерно до 6,7–7,0 г/см³.

Для получения КЭП используют те же растворы, что и для обычного никелирования, но, наряду с дисперсной фазой, в них дополнительно вводят фториды, бораты, триэтанолламин и другие вещества. Кроме изменений состава растворов, в данном случае возрастает роль перемешивания мешалками, воздухом или ультразвуком [60–63]. Частицы при этом перемещаются

в сторону покрытия, прилипают к свежесозданному слою и далее зарастают последующим осадком. Термическая обработка полученных композиционных покрытий приводит не только к увеличению их твердости, но и к закреплению частиц в матрице Ni-P.

Порошки добавляют в растворы в концентрации 10–50 г/л, а в составе покрытий они достигают 10–20 % по объему (иногда даже до 30–35 %), но большее содержание маловероятно, поскольку тогда нарушается сплошность матрицы). Наиболее общими являются следующие характеристики соосаждения частиц:

- Содержание частиц в осадке возрастает при ускорении перемешивания, при увеличении pH и при введении некоторых специальных добавок в раствор.

- Скорость соосаждения частиц зависит от их концентрации в растворе и возрастает при увеличении их концентрации в растворе до 20–80 г/л в зависимости от природы и размера частиц, а при дальнейшем увеличении концентрации остается неизменной, то есть достигает насыщения (рис. 9).

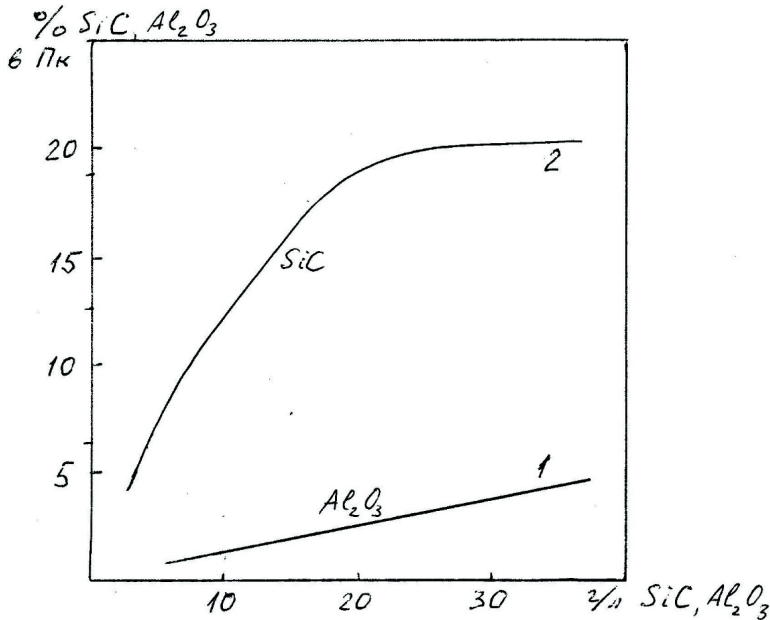


Рис. 9. Объемное содержание дисперсной фазы в покрытиях в зависимости от ее концентрации в растворе

Как наклон кривой зависимости концентрации частиц в осадке от их концентрации в растворе, так и величина предельной концентрации зависят от совокупности факторов: размера частиц, их гидрофильности, плотности, формы, температуры раствора и т. д. В качестве примера на рис. 10 изображена зависимость содержания частиц оксида алюминия в осадках от pH раствора.

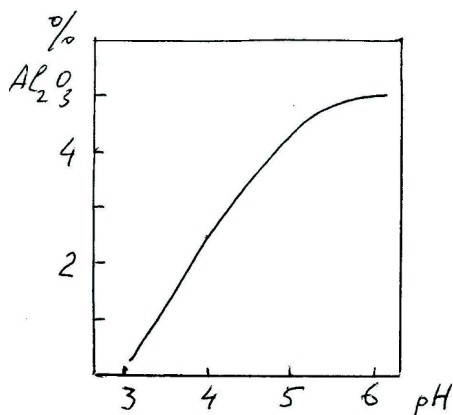


Рис. 10. Изменение сосаждения частиц корунда при изменении pH раствора

– По-видимому, для каждого типа частиц существует также оптимальный размер, обеспечивающий максимальную скорость их включения в осадки; так, для оксида алюминия он составляет 5–6 мкм. На рис. 11 показан характер зависимости содержания частиц в осадках от их размера.

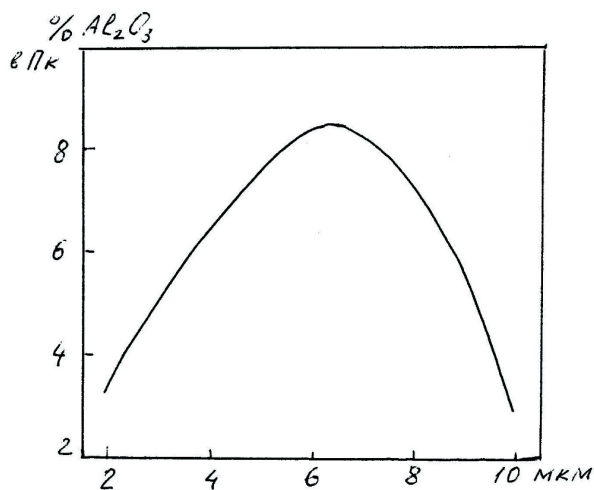


Рис. 11. Зависимость объемного содержания частиц корунда в покрытии от размера частиц (при неизменных прочих условиях)

Для определения концентрации и распределения частиц с размерами порядка нескольких мкм используют растровую электронную микроскопию, а химический состав дисперсной фазы определяют методом локального рентгеноспектрального анализа. В случае более мелких частиц используют просвечивающую электронную микроскопию и РФЭС (рентгеновскую фотозлектронную спектроскопию). Последовательное стравливание покрытий пучком ионов аргона непосредственно в камере спектрометра используется для нахождения распределения концентрации частиц по толщине.

подавляющее большинство подобных процессов производится при pH 4,5–4,8 и температуре около 90 °С. Покрытия, наряду с дисперсной фазой, содержат 6–7% фосфора по массе.

Несколько составов растворов для получения композиционных покрытий приведены в таблице 2. Большой массив полезных данных в этой области можно найти в [46].

Таблица 2. Состав растворов для осаждения композиционных покрытий

Компоненты \ №№	1	2	3	4
NiSO ₄ ·6H ₂ O	21	25	20	25
Гипофосфит натрия	26	28	26	33
CH ₃ COONa	40	15		10
Янтарная к-та	10			
Молочная к-та		30		18
Пропионовая к-та		2		
Тиомочевина, мг/л	3		2	
SiC Al ₂ O ₃	20	5–30	25	
Фторопласт				15 см ³ /л

12. Скорость осаждения, состав покрытий и их зависимость от различных факторов

Основные факторы, влияющие на скорость осаждения и состав покрытий (т. е. содержание в них фосфора), это температура, pH и состав раствора (включая вспомогательные вещества и стабилизаторы), плотность загрузки, в какой-то степени перемешивание и наличие загрязнений, а также длительность работы.

От содержания никелевых соединений скорость осаждения при прочих равных условиях довольно слабо зависит в интервале 0,12–0,80 моль/л, однако при содержании менее 0,08 моль/л примерно пропорционально уменьшается, в то время как содержание фосфора в покрытиях возрастает, так как скорость его выделения слабо зависит от содержания никеля в растворе. Таким образом, при низких концентрациях наблюдается первый порядок скорости процесса по никелю, но постепенно он снижается до нулевого, то есть скорость перестает зависеть от концентрации.

Именно поэтому применение высоких концентраций никельсодержащих солей нецелесообразно; это не позволяет повысить скорость осаждения, ухудшая устойчивость растворов.

То же самое можно сказать и о зависимости скорости процесса от содержания гипофосфита: эта зависимость при низких концентрациях характеризуется первым порядком реакции, но в интервале концентрации 0,25–0,50 М уже

является довольно слабой, и поэтому применение высокой концентрации гипофосфита нецелесообразно (правда, в щелочных растворах влияние концентрации гипофосфита много сильнее). Но гораздо важнее соотношение никель/гипофосфит, которое оптимально должно составлять около 0,35–0,50 (рис. 12).

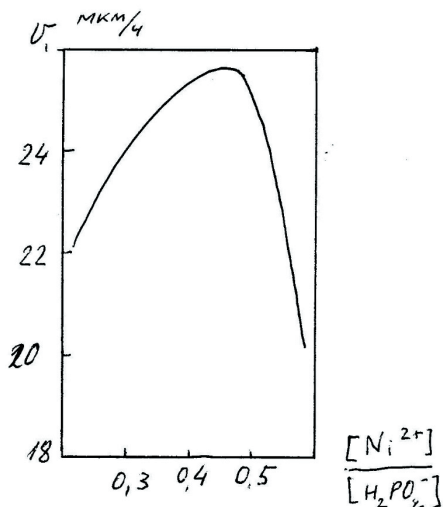


Рис. 12. Скорость осаждения как функция соотношения концентраций ионов никеля и гипофосфита

Как уже было отмечено, существенно зависит скорость осаждения и от pH раствора, увеличиваясь в 1,5–2 раза при изменении pH от 4,5 до 7,0 (рис. 13). На этом же рисунке показано, как противоположно скорости осаждения меняется концентрация фосфора в покрытиях.

Зависимость скорости процесса от pH и концентрации никеля показана также на рис. 13, там же показана и зависимость содержания фосфора в осадках от этих факторов.

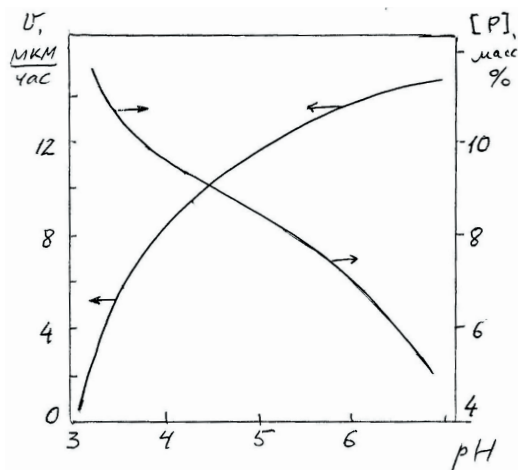


Рис. 13. Величина pH противоположным образом влияет на скорость осаждения покрытия и на концентрацию в нем фосфора

Намного сильнее влияние содержания ацетата или других органических кислот (или их солей) [5, 31]. Эти вещества сильно ускоряют процесс, особенно при концентрациях порядка 0,1М (некоторые несколько ниже, некоторые – выше). Скорость осаждения покрытия в присутствии сравнительно небольших концентраций органических кислот (особенно янтарной) возрастает в 2–5 раз, проходя при определенной концентрации (5–25 г/л, в зависимости от природы кислоты и условий осаждения) через максимум, как это было показано на рис. 6. Эта оптимальная концентрация сравнима с концентрацией гипофосфита и тем выше, чем больше концентрация гипофосфита.

Более сильно увеличивают скорость осаждения вещества, образующие менее прочные комплексы (например, лактат). Снижение скорости осаждения при более высокой концентрации лигандов, вероятно, связано с адсорбцией анионов на растущей поверхности, приводящей к снижению каталитических свойств, а также со снижением pH растворов.

Поэтому оптимальное содержание органических кислот (молочной, малоновой, адипиновой, янтарной, глутаровой, яблочной, гликолевой, пропионовой, лимонной, уксусной, а также аминоксусной и других аминокислот) и их солей может в разных рецептурах составлять от 5 до 25, в редких случаях до 40 г/л; они образуют комплексные соединения с никелем и смещают равновесный потенциал никелевого электрода в отрицательном направлении примерно до $-0,4$ В. Этому соответствуют мольные концентрации от 0,04 до 0,3 М, то есть они могут быть как вдвое ниже, так и вдвое выше по сравнению с мольной концентрацией никеля. Такой комплексант, как пиррофосфат, в щелочных растворах также увеличивает скорость осаждения покрытия вплоть до концентрации пиррофосфата 0,25М [66].

Роль кислотности является довольно существенной, в особенности из-за того, что она сильно влияет на скорость выделения фосфора: при низких pH (особенно в интервале pH 5,0–5,2 и ниже) включение фосфора значительно ускорится (рис. 14), что влияет на состав осадков.

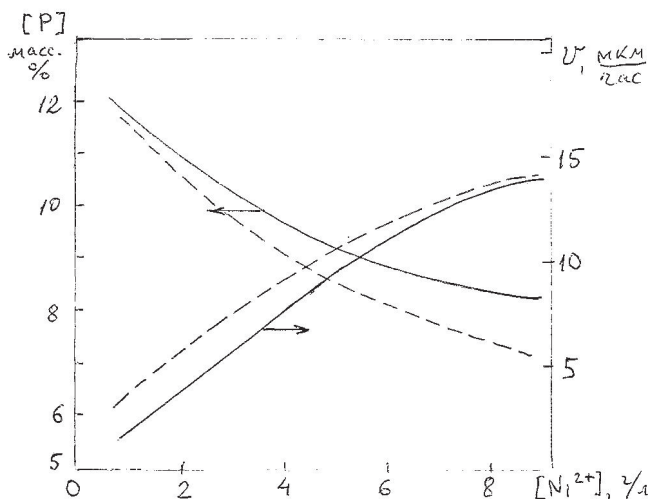


Рис. 14. Повышение скорости осаждения и снижение концентрации фосфора в покрытиях при увеличении концентрации никеля в растворе. Сплошная линия: pH = 5, пунктир: pH = 6

Стабилизаторы резко замедляют процесс по достижении определенной концентрации, индивидуальной для каждого такого вещества. Так, ионы свинца начинают блокировать процесс при концентрации выше 1 мг/л; это было показано на рис. 7.

Роль температуры была отражена в рис. 15. Скорость осаждения очень сильно зависит от температуры и при ее повышении от 60 до 95 °С возрастает почти на десятичный порядок. Рисунок построен в аррениусовских координатах. Именно по этим данным найдена приведенная выше высокая энергия активации процесса (70–75 КДж/моль). Достаточно высокая скорость осаждения (15–20 мкм в час) достигается, как правило, только при температуре выше 80 °С. Можно отметить, что повышение температуры часто сопровождается некоторым уменьшением содержания фосфора в покрытиях, так как скорость реакции выделения фосфора имеет меньшую энергию активации.

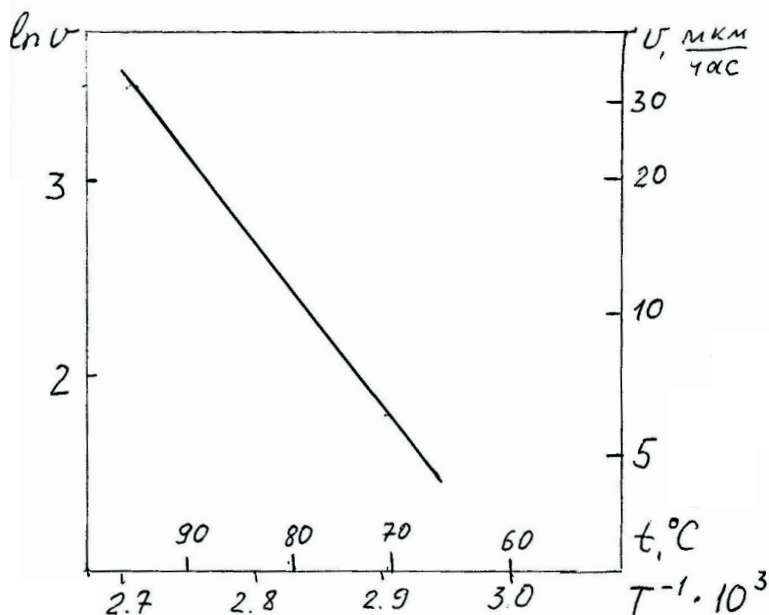


Рис. 15. Зависимость скорости осаждения от температуры. Представлена в координатах $\ln v - T^{-1}$, удобных для определения энергии активации

13. Подготовка поверхности

Покрываемая поверхность прежде всего должна быть очищена от жировых и оксидных загрязнений, а также ей необходимо придать микрошероховатость.

Перед нанесением покрытия поверхность материала обезжиривают, декапируют (активируют) и очищают. Предварительная обработка, необходимая для осаждения никеля на непроводящую поверхность, состоит в том,

чтобы сделать подложку гидрофильной, а затем активировать ее раствором соединения благородного металла, такого как хлорид палладия. Кроме того, для активации АБС и других пластиков используется нитрат серебра. Готовое покрытие нередко хромируют или фосфатируют. Покрытый металлом предмет сушат или подвергают термообработке для повышения твердости покрытия.

Из указанных в таблице 1 растворов можно осаждать покрытия на сталь, медь, латунь, алюминий, магний, титан, различные многокомпонентные сплавы, в частности с кобальтом. При осаждении на более отрицательные, чем никель, металлы (железо и его сплавы, алюминий, титан) сначала начинается контактное выделение на них никеля (за счет химического вытеснения), после чего осаждение идет уже на каталитически активном никеле. Непосредственно никель можно осаждать на каталитически активные металлы, такие как металлы групп рутения и платины, кобальт и собственно никель.

При этом поверхность должна быть тщательно очищена и обезжирена, а в случае полимеров также протравлена. Вообще, каждый материал требует своей особой технологии подготовки поверхности. В литературе описаны многочисленные варианты подготовки поверхности самых разнообразных материалов [9, 67]. Важно, чтобы поверхность была микрошероховатой, это способствует адгезии покрытия.

Так, перед осаждением на сплавы алюминия необходимо провести обработку поверхности в растворе 10 г/л NaOH, 5 г/л ZnO и 10 г/л сегнетовой соли в течение двух минут при комнатной температуре. Чистый алюминий обрабатывают в более концентрированном растворе щелочи, к которому приливают отдельно приготовленный раствор сульфата цинка. Готовый цинканный раствор должен содержать 120 г/л NaOH и 40 г/л ZnSO₄. Активация поверхности алюминиевых или титановых сплавов возможна также с помощью введения в раствор никелирования фторида аммония (или предварительной обработки поверхности в растворе фторида), что позволяет удалить первоначальную тонкую оксидную пленку. Фториды (или пары плавиковой кислоты) можно использовать также для придания шероховатости подложке из стекла.

В случае достаточно положительных металлов для инициации процесса требуется или кратковременный катодный электрический импульс, или контакт с менее благородным металлом (железо, алюминий, никель, цинк). Это необходимо для смещения потенциала в сторону достаточно отрицательных значений, чтобы процесс начался. Введение в раствор лигандов также способствует смещению потенциала в отрицательном направлении, поэтому слабощелочные растворы, содержащие хлорид аммония, могут оказаться в некоторых случаях более эффективными.

В случае различных неметаллических поверхностей, в частности углеродных материалов, а также таких металлов, как медь, серебро, цинк, кадмий, свинец, олово, висмут, необходима сенсбилизация и активация поверхности. В других случаях нередко выполняется осаждение тонкого слоя никеля («страйк-никель») электрохимическим способом из кислого разбавленного раствора хлорида никеля (25 г/л шестиводного хлорида и 100 мл/л соляной кислоты плотностью 1,18 г/мл) при 5 А/дм² в течение 2–3 минут. Применяют

также предварительную металлизацию методом «вжигания» металлсодержащих паст. При нанесении покрытия на сплавы титана необходимо формирование на их поверхности гидридного слоя путем обработки в серной или соляной кислоте; все эти процессы неоднократно описаны в литературе.

14. Сенсibilизация и активация

Для того чтобы на поверхности началась кристаллизация металла, необходимо создать на ней каталитически активные центры, на которых в первый период никелирования возникнут кристаллические зародыши. Как оказалось, наиболее подходящим материалом для этого является палладий, хотя сходными свойствами обладают также платина, золото и серебро. Выделение палладия на поверхности производится обычно в две ступени.

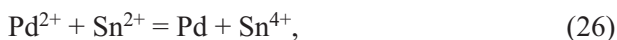
Необходимым начальным процессом, предшествующим нанесению сначала кластеров палладия, а затем и никель-фосфорного сплава на непроводящую (диэлектрическую) поверхность, в частности на полимерные материалы, является ее сенсibilизация. Этот процесс проводят при комнатной температуре в подкисленном соляной кислотой растворе хлорида олова (15 ± 5 г/л $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 25 ± 5 мл/л концентрированной, т. е. 36%-й, HCl) в отсутствие освещения или при слабом желтом свете в течение 2–3 минут, иногда до 10–15.

Раствор для сенсibilизации готовят путем растворения $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в разбавленной до нужной концентрации HCl . Если раствор при этом мутнеет вследствие гидролиза олова (IV), образуемого в результате окисления Sn(II) кислородом воздуха, то в него погружают гранулы металлического олова, которое восстанавливает четырехзарядное олово до двухзарядного. Полезно также добавление гидрохинона или карбамида.

Иногда применяют более концентрированные растворы, в том числе и щелочные (кроме соли олова также 100 г/л гидроксида натрия и столько же тартрата калия-натрия). Вместо хлорида олова можно применять также сульфат (вместе с серной кислотой) или фторборат (с борфтористой кислотой). Сохранять раствор для сенсibilизации лучше в контакте с гранулами металлического олова во избежание окисления Sn(II) до Sn(IV) .

Предварительно подготовленную поверхность (очищенную, обезжиренную, высушенную и микрошероховатую) после выдержки в растворе сенсibilизации промывают в холодной воде, причем на ней (в основном в глубине микрошероховатостей) осаждаются частицы гидрохлорида примерного состава $\text{Sn(OH)}_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$ [68], имеющие размеры 10–50 нм [69] и находящиеся примерно на таком же расстоянии друг от друга (сначала островки образуются более мелкие, а в дальнейшем коагулируют).

Вслед за этим выполняется промывка поверхности проточной водой или слабощелочным раствором, а затем активация поверхности, то есть выделение палладия. При погружении детали (изделия, платы и т. п.) в водный раствор дихлорида палладия и соляной кислоты происходит выделение металлического палладия по реакции



причем в течение 2–5 минут образуется весьма равномерный и очень тонкий слой палладиевого катализатора на поверхности. Растворы для активирования готовят путем растворения тонкоизмельченного хлорида палладия ($0,75 \pm 0,25$ г/л) в подготовленном горячем растворе соляной кислоты (6 ± 2 мл/л концентрированной HCl). В случае, если происходит контактное выделение палладия, то вместо кислого пользуются щелочным раствором активирования (4 г/л хлорида палладия, 12 г/л трилона Б, 350 мл/л 25%-го раствора аммиака). Приблизительный расход палладия составляет 15–20 мг на 1 квадратный метр покрытия. Это соответствует нескольким монослоям металла. Иногда рекомендуют пользоваться более концентрированными растворами, но это нецелесообразно: именно низкая концентрация соли палладия способствует выделению большего количества каталитически активных центров.

Сенсибилизацию и активацию можно выполнить и в одну стадию, используя раствор 50 г/л хлорида олова (II), 1 г/л хлорида палладия, 200 мл/л соляной кислоты (плотность 1,18), хлорида калия 140 г/л. Раствор готовят путем растворения дихлорида олова в $\frac{1}{4}$ части подогретой кислоты, после чего его вливают в горячий раствор хлорида палладия и, наконец, добавляют отдельно приготовленный раствор оставшейся кислоты и хлорида калия. Такие растворы устойчивы в течение всего нескольких дней, но их работоспособность может быть значительно повышена добавлением гидрохинона.

В данном случае, по всей вероятности, первичным процессом, как и в двустадийном процессе, является гидролиз (при последующей промывке) с образованием гидроксохлорида палладия, после чего выполняется промывка в растворе бифторида аммония, при которой выпадает металлический палладий (и образуется четырехзарядное олово в виде гидроксидных соединений, которые удаляются при окончательной промывке). Окончательную промывку желательно производить дистиллированной водой.

15. Корректирование растворов

По мере работы электролитов в результате уменьшения рН и концентрации гипофосфита скорость осаждения уменьшается, а содержание фосфора в покрытиях возрастает. Поэтому растворы необходимо корректировать. Очевидно, что частота корректировки сильно зависит от плотности загрузки.

Поскольку гипофосфит и соль никеля расходуются во время осаждения, необходимо периодически пополнять их содержание; в среднем на 1 г расхода никеля (по металлу) расходуется 4–5 г гипофосфита натрия. В силу того, что растворы в процессе эксплуатации подкисляются, это необходимо компенсировать добавлением щелочи. Стабилизаторы также расходуются, и их необходимо пополнять. Для корректировки составляют несколько отдельных достаточно концентрированных растворов: раствор никельсодержащей соли, растворы щелочи, гипофосфита и стабилизатора. Добавляют их после частичного охлаждения рабочего электролита (примерно до 70 °С).

Щелочные растворы корректировать проще, чем кислые: достаточно компенсировать убыль никеля и гипофосфита, при этом цитрат, пирофосфат и аммиак (который добавляют для поддержания рН) обеспечивают об-

разование необходимых комплексных соединений, поддерживая нужную скорость осаждения. Аммиак добавляют в виде разбавленного раствора, приготовленного из 25-процентного, имеющегося в продаже.

Далее, одна из важнейших проблем, возникающих при осаждении никель-фосфорных сплавов, – это, как уже упоминалось, накопление в растворах ионов фосфита. Фосфит никеля сравнительно мало растворим в кислых растворах (около 50 г/л), и выпадение его в виде твердой фазы во всем растворе недопустимо, хотя стабилизаторы резко ослабляют вредное действие фосфита. В присутствии солей органических кислот, образующих комплексы, например, глицина и цитрата натрия, а также при повышении pH растворимость фосфита сильно увеличивается. Особенно эффективны в этом отношении глицин и цитрат натрия. Тем не менее фосфит (а также сульфат натрия) накапливается, и поэтому необходимо не только добавление расходных компонентов, но и периодическое удаление фосфита из раствора. Другие вредные примеси, иногда встречающиеся в рабочих растворах, – это ионы свинца, кадмия, железа (II) и роданида.

По мере накопления фосфита увеличивается вязкость раствора, что несколько снижает скорость образования осадка (так как диффузионные ограничения все же имеют место). По данным [70], вязкость связана с концентрацией фосфита C как

$$\eta \approx 0.0425 C \quad (27)$$

(где η выражено в МПа·с, а концентрация C в граммах на литр); уравнение справедливо при C от 50 до 120 г/л. Вообще опасность выпадения фосфита возникает ориентировочно после нанесения в целом около 100 мкм покрытия и далее усиливается.

Корректировать растворы удается только до определенного предела: примеси (фосфит и сульфат) неизбежно накапливаются до 100–150 и более г/л, а скорость осаждения постепенно снижается в 1,5–2 раза. Как правило, это соответствует 4–6 «оборотам» электролита, то есть если в первоначальном растворе содержится, скажем, 6 г/л ионов никеля, то раствор может работать (при периодическом корректировании) вплоть до выделения из него 25–35 граммов покрытия (в пересчете на чистый никель и на литр раствора). При плотности загрузки 1 дм²/л и содержании фосфора 5 % это, как нетрудно подсчитать, равносильно нанесению суммарно примерно 200 мкм покрытия, что соответствует более чем суткам (в пересчете на непрерывную работу и с учетом постепенного замедления процесса). Впрочем, некоторые растворы допускают работу до 10 «оборотов». Необходимо иметь в виду, что по мере эксплуатации раствора не только замедляется процесс, но также возрастает концентрация фосфора в осадках! Особенно это выражено при низких pH и высокой плотности загрузки.

Фосфиты можно удалить путем добавления к растворам хлорного железа из расчета 2,2 г на каждый грамм фосфита натрия; рекомендуется также проведение электродиализа, которое снижает содержание фосфита до примерно 40 г/л. Возможно также добавление 20–30 г/л вполне доступных в настоящее время оксиэтилендифосфоновой или нитрилтриметилфосфоновой кислот, предотвращающих выпадение солевого осадка.

16. Структура и термическая обработка никель-фосфорных покрытий

Поскольку свойства сплавов Ni-P и на их основе сильно отличаются от свойств чистых металлических компонентов, исследования свойств и структуры химико-каталитических покрытий занимают не менее важное место, чем изучение собственно процессов нанесения таких покрытий – состава растворов, условий осаждения, скорости осаждения и т. д. Автор может привести курьезный случай из своей практики, когда потребовалось работать с изделием из такого материала при температуре около 1000 °С (температура плавления чистого никеля 1455 °С). Однако изделие расплавилось, так как температура плавления сплава ниже 1000 °С!

Это хорошо можно видеть из фазовой диаграммы системы никель – фосфор.

На рис. 16 показана часть диаграммы состояния системы никель – фосфор (вплоть до содержания фосфора 25 атомных процентов, то есть химического соединения – фосфида никеля Ni_3P). Следует обратить внимание, что диаграмма, как это принято, построена не для массовых, а для атомных процентов.

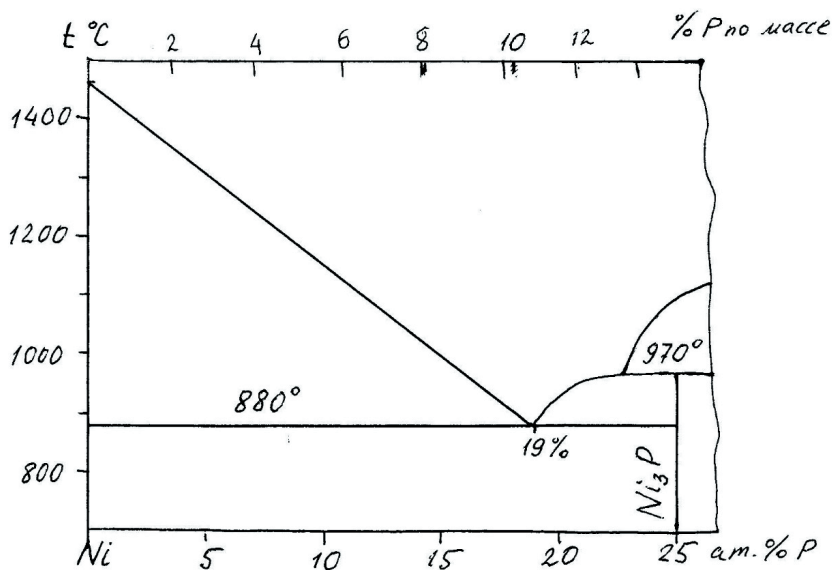


Рис. 16. Часть диаграммы состояния системы Ni-P от чистого никеля до Ni_3P ; более высокие концентрации фосфора в осадках не наблюдались

Можно видеть, что введение в никель 1 ат.% фосфора (примерно 0,6 % по массе) снижает температуру плавления на 30°, и для эвтектики (19 ат.%, или примерно 11 масс.%) температура плавления почти линейно снижается от 1455 °С для чистого никеля до 880 °С. Далее температура плавления начинает повышаться, и для Ni_3P достигает 970 °С. Растворимость фосфора в

твердом никеле при температуре плавления эвтектики не достигает и 1 ат.%, но реальные системы Ni-P, получаемые при химико-каталитическом восстановлении, представляют собой пересыщенные твердые растворы вплоть до весьма высокой концентрации фосфора; при этом период кристаллической решетки приблизительно линейно изменяется от 0,3524 нм для чистого никеля до 0,3510 нм для сплава с 17 ат.% фосфора; таким образом, изменение периода решетки составляет около 0,00008 нм на 1 атомный процент фосфора. Это позволяет количественно оценить содержание фосфора в сплаве типа твердого раствора по рентгенограмме.

Еще один экспресс-метод оценки содержания фосфора – измерение плотности сплава. Для плотности Ni-P покрытий наблюдается линейная зависимость от содержания в сплаве фосфора (рис. 17). Из этого графика по экспериментальным данным о массе осажденного покрытия m и о содержании в нем фосфора можно определить плотность сплава (d , г/см³), а затем определить толщину покрытия (L , мкм): L , мкм = $m \cdot 10^4 / (s \cdot d)$, где s – площадь покрытия (см²).

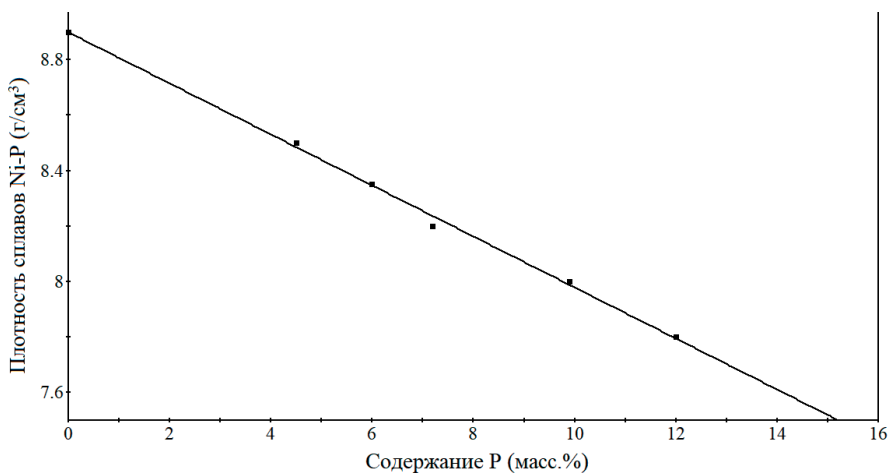


Рис. 17. Зависимость плотности осадков никель – фосфор от содержания в них фосфора (масс.%)

В формульном виде этот материал можно представить так: массовая доля фосфора в процентах примерно равна $[P] = 9 \cdot (8,9 - d)$, где d – плотность осадка, или, то же самое, $d = 8,9 - 0,11[P]$. Данное соотношение не соответствует расчету с учетом атомных долей компонентов и указанного выше незначительного изменения периода решетки: реальное уменьшение плотности оказывается примерно вдвое больше теоретически вычисленного. Это говорит о заметном макроскопическом разрыхлении структуры сплава при локальном сохранении межатомных расстояний либо о том, что возможно образование сплава внедрения. Этот вопрос требует дополнительного изучения.

При химико-каталитическом осаждении никель-фосфорных покрытий рост первоначально возникших кластеров происходит в нормальном и ла-

теральном направлениях с разными скоростями: латеральное разрастание является преимущественным. Об этом свидетельствуют электронно-микроскопические исследования [71 – 73]. Такое разрастание вдоль поверхности, возможно, связано с тем, что никель восстанавливается из адсорбированного на поверхности состояния, в частности из $\text{NiOH}^+(\text{адс})$ (впрочем, такой характер роста встречается и при электроосаждении [74]). Поэтому субзерна осадка не являются равноосными, а имеют пластинчатую форму. По-видимому, первоначальные кластеры практически не содержат фосфора, но по мере их разрастания возникают периферийные области, обогащенные фосфором; при этом каталитическая активность поверхности снижается и их рост замедляется.

Кроме того, как содержание фосфора, так и размер субзерен сильно зависит от величины рН раствора. Как уже говорилось, по мере повышения кислотности от нейтральных растворов к кислым содержание фосфора в осадках резко возрастает (от 2–3 ат.% при рН 6,0–6,5 до 17–18 ат.% при рН 3,0–3,5, особенно резко при рН около 5,0) и одновременно уменьшается размер зерен (соответственно, от 10–20 нм до 2 нм и менее), то есть при рН от 3 до 4 образуются аморфные осадки. Связана аморфизация не непосредственно с рН растворов, а с высоким содержанием фосфора в осадках; следует заметить, что скорость процесса выделения никеля (именно никеля, но не фосфора) при низких рН падает, что обычно нехарактерно для образования аморфных осадков: как правило, они получаются при высокой скорости образования. При рН около 3 процесс вообще прекращается. Дополнительные данные о структуре осадков имеются в [71, 75 – 78].

В процессе осаждения нередко наблюдаются колебания рН раствора (и связанные с этим колебания потенциала), причем при понижении рН фосфора в осадке становится больше и наоборот. В результате покрытия приобретают замеченную многими авторами слоистость, которая может быть удалена прогревом при 400–600 °С [4, 29, 75, 78]. Слоистость покрытий хорошо видна на публикуемых во многих источниках микрофотографиях металлографических шлифов.

Содержание фосфора в покрытиях несколько возрастает при увеличении концентрации гипофосфита в растворе: приблизительно можно считать, что при 10 г/л гипофосфита содержание фосфора составляет около 10 %, при 20–25 г/л достигает 12–14 % (и больше не увеличивается), а при 5 г/л снижается до 6–8 %. Данные эти ориентировочные и соответствуют рН 5,6 и температуре 60 °С [9]. Больше фосфора содержится в менее концентрированных по никелю растворах (содержащих менее 6 г/л никеля по металлу). Скорость соосаждения фосфора слабо, но зависит от рН (порядок реакции по ионам водорода около 0,25, то есть имеется некоторое возрастание скорости при низких рН). В то же время скорость выделения никеля сильно зависит от рН (процесс катализируется основанием, то есть скорость возрастает при росте рН). В результате состав сплава есть сложная функция температуры, рН и концентраций компонентов. В технике используются никель-фосфорные покрытия с разным содержанием фосфора. Различают покрытия с низким содержанием фосфора ($[\text{P}] = 1,5\text{--}8 \text{ ат.}\%$), которые являются сравнительно крупнокристаллическими, а также средним ($[\text{P}] = 8\text{--}15 \text{ ат.}\%$)

и высоким ($[P] = 15\text{--}25$ ат.%) содержанием фосфора – нанокристаллические, вплоть до аморфных. Такие покрытия различаются также и по свойствам, и по областям применения.

В среднем границей перехода от мелкокристаллического состояния к аморфному можно считать 7,5–8,0 % фосфора по массе. Осадки такого состава обладают максимальной прочностью и пластичностью. Аморфную фазу, формируемую при не слишком высоком содержании фосфора, более правильно считать нанокристаллической с большим количеством дефектов структуры; размер областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения в ней составляет 3–4 нм. Размер субзерен в кристаллических покрытиях 12–20 нм (в случае щелочных растворов несколько больше). При содержании фосфора более 10 % покрытия непосредственно после осаждения практически всегда аморфны [79–84]; полуширина наблюдаемого на рентгенодифрактограммах гало обычно составляет 5–8 градусов в шкале 2θ .

Термическая обработка при температурах 300 °C и выше приводит к сильным изменениям структуры, связанным с распадом твердого раствора и выпадением фосфидов никеля.

Кроме наиболее распространенного фосфида Ni_3P , который обычно при этом образуется, описан фосфид Ni_2P и еще несколько (Ni_5P_2 , $Ni_{12}P_5$ и др.), которые встречаются много реже; они могут возникать при достаточно длительном отжиге, однако в конце концов вытесняются фосфидом Ni_2P . Различные сведения о фазовом составе покрытий этого типа можно найти в [85–90]. Фосфид Ni_3P , согласно данным химического анализа, является не вполне стехиометрическим: он содержит не 25, а 24,75 ат.% фосфора. Это относится и к фосфиду Ni_2P , реально содержащему не $[P] = 33,33$, а $[P] = 34,0$ ат.% фосфора. Температуры плавления Ni_3P , Ni_5P_2 и Ni_2P составляют, соответственно, 970, 1175 и 1110 °C.

В [91] довольно точно описаны метастабильные состояния, встречающиеся в осадках Ni-P как непосредственно полученных, так и после термической обработки при температурах до 500 °C и выше. Согласно этим данным, в чистом виде кристаллические твердые растворы P в Ni образуются вплоть до 4,5 масс.% P, далее, от 4,5 вплоть до 11 масс.%, такие растворы сосуществуют с аморфной фазой, а при более высоких содержаниях фосфора осадки чаще всего аморфны, хотя иногда наблюдались твердые растворы и при более высоких концентрациях фосфора [92]. В покрытиях, содержащих около 15 масс.% P, наряду с аморфной фазой наблюдается фосфид Ni_3P , образующийся уже в процессе осаждения, а не при термообработке.

Более слабый прогрев (до температур 200–250 °C) в вакууме или инертной среде не приводит к существенным изменениям структуры. Переход рентгеноаморфного вещества в кристаллическую форму начинается при 250 градусах, а при 300 доля кристаллической фазы доходит до 50%. Но при нагревании до 400–450 °C как твердые растворы, так и аморфные фазы распадаются на твердый раствор с содержанием фосфора $[P]$ менее 1 ат.% и фосфид Ni_3P , причем при нагревании осадков, содержащих от 4,5 до 11 масс.%, сначала (при 250 °C или немного выше) образуется смесь почти чистого никеля с аморфной фазой пересыщенного твердого раствора фосфора в никеле. При достаточно быстром нагреве аморфная фаза необрати-

мо распадается при температуре около 330 °С с выделением тепла (около 4 кДж/моль), образуя фосфид Ni₃P и насыщенный твердый раствор. Теплота образования фосфида составляет около 220 кДж/моль.

Образование фосфидов сопровождается резким возрастанием микротвердости, которая (как и прочность и пластичность) достигает максимума (более 10 ГПа) у осадков, содержащих 7–8 % фосфора (по массе).

При высоком содержании фосфора (более 12 % по массе) после отжига, как правило, остается только фаза фосфида Ni₃P с отдельными включениями никеля.

Выше 600 °С происходит рекристаллизация, при которой твердость сильно снижается. Фазовый состав покрытий определяют с помощью рентгенофазового анализа. В таблице 3 приведены параметры наиболее характерных рентгеновских отражений, наблюдаемых для указанных выше фосфидов, а также металлического никеля.

Таблица 3. Список наиболее характерных межплоскостных расстояний d в структуре никеля и его важнейших фосфидов.

Расстояния приведены в ангстремах. Пересчет в дифракционные углы θ производится по формуле Вульфа – Брэгга: $\sin \theta = \lambda/2d$, где λ – длина волны используемого рентгеновского излучения. Длина волны $K\alpha$ наиболее употребительного медного излучения составляет 1,5405 ангстрема. Поэтому, например, первому рефлексу от металлического никеля ($d = 2,038\text{А}$) соответствует на медном излучении $\sin \theta = \lambda/2d = 1,5405/4,076 = 0,3778$, то есть $\theta = 22,206^\circ$, $2\theta = 44,41^\circ$. Именно этому углу соответствует рефлекс Ni (100).

Ni: 2,038; 1,766; 1,250; 1,067; 1,022

Ni₃P: 2,96; 2,46; 2,16; 2,07; 2,00; 1,97; 1,94; 1,80; 1,73; 1,56; 1,43; 1,39; 1,26

Ni₂P: 2,21; 2,03; 1,92; 1,65; 1,41; 1,28; 1,19; 1,10

NiP₂: 2,73 (2,79); 1,76; 1,65

Ni₂P₃: 2,31; 1,93; 1,84; 1,22

Ni₃P₂: 2,57; 2,16; 2,13; 2,07; 2,04; 1,97; 1,91; 1,75

NiP: 2,99; 2,55; 2,41; 1,89

Ni₃P₄: 2,94; 2,49; 2,22; 2,01; 1,73

Ni₁₂P₅: 1,86

17. Физические и физико-химические свойства никель-фосфорных покрытий. Общее рассмотрение; роль фосфора

В целом свойства прежде всего зависят от содержания фосфора [93]. Поэтому различают три типа покрытий: с низкой концентрацией фосфора (до 5% по массе), средним (6–9 %) и высоким (от 10 % и выше).

При 1–3 масс.% P покрытия обладают достаточно высокой электрической проводимостью, при 2–3 % P – высокой твердостью (до 7000 МПа). Поверхность таких осадков однородна. Они являются мелкокристаллическими, имеют довольно высокую коэрцитивную силу (до 80 эрстед), сравнительно низкие истираемость и коррозионную стойкость, высокую способность к пайке, достаточно пластичны.

При повышении содержания фосфора осадки начинают аморфизироваться (но остаются ферромагнитными), их твердость проходит через максимум, удельное электросопротивление достигает при 8 % фосфора 50–60 мкОм.см, в 2–3 раза уменьшается коэрцитивная сила. При 10–12 % удельное электросопротивление резко возрастает (до 100 мкОм.см), а коэрцитивная сила падает до нуля: если содержание фосфора превышает 11,2 %, осадки немагнитны. Твердость при этом еще более снижается (хотя значительно улучшается износостойкость), паяемость ухудшается. Покрытия приобретают высокие антикоррозионные свойства, что делает их пригодными для защиты от довольно агрессивных кислотных сред.

Осадки с промежуточным содержанием фосфора применяются как в декоративных целях (обычно 4–7 %), так и в электронике.

Присутствие фосфора повышает отражательную способность (ОС) поверхности: если у чистого никеля она составляет не более 60 % (для сравнения: у серебра – 90 %, у алюминия – 85 %), то при 10–15 % фосфора ОС превышает 80 % [94].

Термический коэффициент расширения осадков ниже, чем у чистого никеля, и составляет примерно $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, незначительно уменьшаясь при высоком содержании фосфора.

Теплопроводность осадков с различным содержанием фосфора находится в пределах 40–60 Вт/м.К, что заметно хуже по сравнению с чистым никелем (около 90 Вт/м.К) [95].

Содержание водорода в покрытиях составляет в среднем 0,2 см³/г, т. е. 0,1 ат.%. [96]. Это относительно немного по сравнению с электролитическим никелем, но может приводить к повышению хрупкости покрытий, а также материала основы (стали). По крайней мере большинство исследований усталостной прочности различных сталей [16] показывает, что нанесение никель-фосфорного покрытия снижает усталостную прочность. Удаляется включенный водород при сравнительно низкой температуре – 100–200 °С. Однако усталостная прочность термически обработанных изделий с покрытием оказывается еще ниже; возможно, в них образуются микротрещины.

После термической обработки свойства покрытий сильно изменяются; резко повышается твердость, улучшается износостойкость.

Переходим к более подробному рассмотрению свойств покрытий Ni-P.

18. Конкретные свойства покрытий Ni-P и их измерения

18.1. Удельное электросопротивление

Величина удельного электросопротивления ρ у металлов и сплавов увеличивается при росте температуры (в противоположность растворам электролитов). Это связано с термическими колебаниями кристаллической решетки, которые усиливаются по мере нагревания металла. Но имеется еще и компонента электросопротивления, обусловленная дефектами структуры и загрязнениями; она гораздо слабее зависит от температуры, и поэтому ее

роль становится высокой в области особо низких температур. Это видно из общей зависимости ρ от температуры: $\rho \approx \rho_{(д+п)} + At$, где $\rho_{(д+п)}$ – это вклад дефектов структуры и примесей, A – коэффициент.

Добавление любых посторонних веществ приводит к возрастанию удельного электросопротивления от 10 % до нескольких раз. Чаще всего наблюдается линейная зависимость ρ от логарифма концентрации примеси. Зависимость ρ от размера зерен D имеет вид $\rho = \rho_0 + k/D$, откуда видно, что при мелком зерне (малой величине D) сопротивление выше.

Измерения электросопротивления металлов, как правило, производятся по одному из вариантов четырехконтактной схемы (при расположении контактов по линии и по квадрату, на линейном или достаточно большом плоском образце). При линейном расположении контактов на внешние подается измерительный ток, а на внутренних измеряется падение напряжения. Эта схема позволяет избежать влияния сопротивления контактов. Данный метод наиболее универсален, но пригоден лишь для пленок определенной толщины, поскольку имеет ограничения по толщине и сверху, и снизу: слишком тонкие осадки еще не являются сплошными, а слишком толстые имеют низкое сопротивление, которое трудно точно измерить. Кроме того, важно обеспечить хороший контакт во всех четырех точках; для этого используют приспособления, в которых каждый контакт имеет собственное прижимное устройство [97]. Контакты прибора желательно покрыть золотом для минимизации переходного сопротивления.

Расстояние между зажимами, на которых измеряется падение напряжения, должно составлять не менее 30 мм, а между токовыми контактами – не менее 40 мм. Величина измерительного тока I не должна быть слишком высокой во избежание нагрева образца при измерениях; обычно это около 10 мА.

При измерениях с контактами по квадрату ток подводят к концам одной диагонали, а падение напряжения определяют между концами другой диагонали. Удельное сопротивление определяется как $\rho \approx 9,06 Uh/I$, где h – толщина образца. Размер образца при этом должен значительно превышать сторону квадрата.

Измерив величину электросопротивления образца R , удельное электросопротивление ρ рассчитывают по формуле $\rho = RS/l$, где S – площадь сечения образца, l – расстояние между зажимами, на которых измерено падение напряжения.

Площадь сечения покрытия S лучше всего найти путем взвешивания образца до и после нанесения покрытия, но для этого требуется знать плотность материала осадка.

Удельное электросопротивление слоев Ni-P

Удельное сопротивление сплавов всегда выше по сравнению с чистыми металлами вследствие дополнительного рассеяния электронов проводимости на искажениях решетки вблизи инородных атомов. Давно известно, что введение всего 4–5 % фосфора в металлургический никель приводит к возрастанию ρ в несколько раз. Поэтому, а также в связи с малым размером зерен электросопротивление химически осажденных покрытий никель – фосфор также сильно превышает обычную величину для никелевых покрытий.

Мелкокристаллические осадки, формируемые при содержании Р от 1 % до 4 % (масс.), имеют удельное электросопротивление 15–30 мкОм.см, (для сравнения: чистый никель 7,5 мкОм.см). Удельное электросопротивление тонких слоев заметно выше. Причиной этого является их островковое строение, а затем высокая пористость. При содержании фосфора 8 % удельное электросопротивление достигает 60 мкОм.см, при 12 % возрастает до 100 мкОм.см, а при 16 % – до 140. Таким образом, в данном случае 1% Р дает прибавку ρ около 8 мкОм.см.

После термообработки электросопротивление снижается, так как часть фосфора выделяется в виде фосфидов и в никелевой матрице его концентрация оказывается ниже. Кроме того, происходит упорядочение кристаллической решетки. Включения фосфидов, конечно, также увеличивают ρ , но в меньшей степени [98, 99].

Наряду с удельным электросопротивлением иногда имеет значение переходное сопротивление $\rho_{\text{п}}$ контактов из данного материала. Эту величину измеряют методом скрещенных цилиндров (рис. 18): перпендикулярно расположенные цилиндры с покрытием сжимают с помощью нагрузки 3, и измеряют падение напряжения ΔU при некотором небольшом измерительном токе I . Тогда $\rho_{\text{п}} = \Delta U / I$.

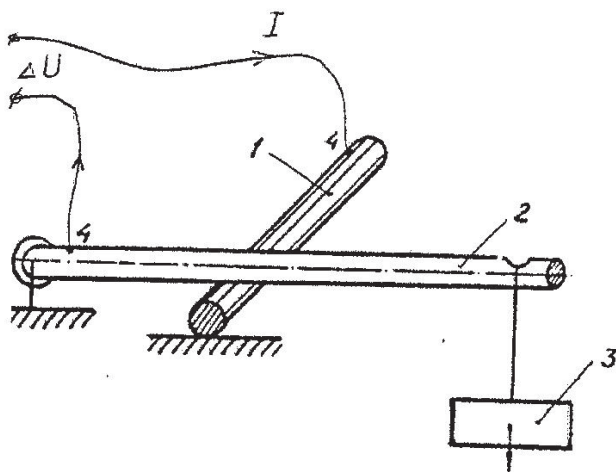


Рис. 18. Схема измерения переходного сопротивления: скрещенные проволоки 1 и 2 диаметром 1 мм, сжимаемые механической нагрузкой 3; при измерительном токе I (порядка 10 мА) измеряется падение напряжения ΔU

Переходное электросопротивление сплава Ni-P [100] для стандартной пары составляет при 10 % Р около 30 миллиОм, что сравнительно много, поэтому необходимо поверх никель-фосфорного слоя наносить тонкий слой золота.

18.2. Магнитные свойства

Важнейшие магнитные свойства ферромагнитного металла отражены в так называемой кривой намагничивания, которая связывает магнитный момент единицы объема с величиной приложенного магнитного поля. К магнитным свойствам относятся намагниченность насыщения (то есть значение удельного магнитного момента в сильном поле), магнитная проницаемость (степень изменения намагниченности при изменении поля), остаточная намагниченность (при снятии поля), прямоугольность петли гистерезиса и коэрцитивная сила H_C (величина поля, необходимая для достижения нулевой намагниченности). Особый интерес представляют сравнительно тонкие ферромагнитные пленки, поскольку при толщинах менее 10 мкм их магнитные свойства могут сильно отличаться от свойств массивного материала.

Осадки никель – фосфор представляют собой магнитомягкие материалы. Магнитомягкие материалы намагничиваются до насыщения, перемагничиваются в относительно слабых полях (менее 1000 А/м) и характеризуются высокой проницаемостью, вследствие чего используются в трансформаторах, индукторах и электромагнитах.

Соосаждение фосфора позволяет в широких пределах регулировать магнитные свойства осадков. При 1–6 % Р коэрцитивная сила H_C составляет десятки эрстед. С возрастанием количества фосфора значения коэрцитивной силы и максимальной магнитной индукции снижаются, и при содержании фосфора 7–9 % падают до 1–2 э, а свыше 10–12 % коэрцитивная сила резко падает, покрытия становятся практически немагнитными [101, 102], рис. 19. После термической обработки коэрцитивная сила таких осадков может несколько повыситься. В случае щелочных электролитов наблюдались меньшие значения H_C (примерно от 1 до 10) [103, 104].

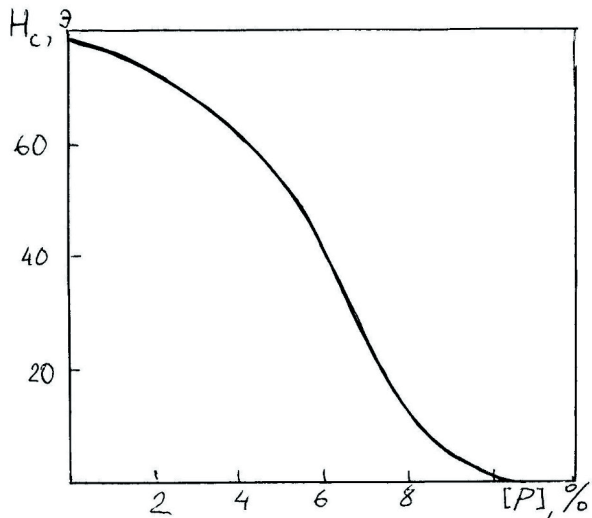


Рис. 19. Спад коэрцитивной силы материала сплава при увеличении концентрации в нем фосфора

Фосфор может образовывать немагнитные фосфиды, стремящиеся сконцентрироваться по границам зерен, в результате чего зерна изолируются друг от друга (образуются однодоменные структуры), что затрудняет процессы перемагничивания в слабых полях. Осадки сплавов с высоким содержанием фосфора представляют собой однофазные метастабильные аморфные системы. При нагреве таких осадков происходит образование пересыщенного твердого раствора фосфора, а затем выпадение фаз фосфидов. Аномально низкая коэрцитивная сила аморфных систем связана с отсутствием кристаллографической магнитной анизотропии и границ кристаллов – факторов, в значительной степени определяющих величину H_C .

18.3. Твердость и износостойкость, антифрикционные свойства

Твердость не является вполне однозначной характеристикой материала, но измеряется она достаточно просто и важна для технических приложений, что делает ее одним из важнейших параметров, характеризующих механические свойства гальванопокрытий. Твердость является сложной функцией состава осадка и его микроструктуры и может изменяться в широких пределах для одного и того же металла.

Химические покрытия из никеля, содержащие фосфор, используют в качестве твердых покрытий.

Повышенная твердость таких сплавов отчасти объясняется тем, что при растворении легирующего компонента в кристаллической решетке основного металла наблюдается возрастание твердости, пропорциональное концентрации растворенного компонента и разнице в атомных объемах двух металлов.

Измерения твердости производят с помощью алмазных микроинденторов путем их вдавливания в изучаемую поверхность при невысоких нагрузках (1 Н и менее), в связи с чем и говорят о **микротвердости**.

Измерения микротвердости

Микротвердость измеряют на специально приспособленных оптических приборах. Эти инструменты, например, ПМТ-3, совмещают возможность нанесения отпечатка алмазного индентора (при фиксированной нагрузке) и измерения размеров этого отпечатка с помощью окуляр-микрометра. Поскольку допустимо считать, что площадь отпечатка пропорциональна нагрузке и обратно пропорциональна твердости, то твердость определяется как отношение нагрузки к площади боковой поверхности вдавливаемой пирамиды. Для стандартной пирамиды с углом при вершине 136° формула для определения микротвердости имеет вид:

$$H = 1,854 P/d^2 \quad (28)$$

(P – нагрузка в ньютонах, d – длина диагонали в микронах). При шероховатости поверхности, превышающей 0,5 мкм, отпечатки как бы смазываются, и их размер трудно измерить; поэтому желательно работать с гладкой поверхностью. Как правило, величина нагрузки 0,1–1,0 Н. **Чтобы результаты**

измерений не зависели от твердости основы, покрытие должно иметь достаточную толщину (не меньше половины диагонали отпечатка). Эта методика многократно описана во многих учебных пособиях.

Микротвердость, найденная по вдавливанию такой пирамиды, называется твердостью по Виккерсу (Vickers) и обозначается H_V . При другой форме индентора находят твердость по Кнупу (Кноор) H_K . Обычно обозначают также нагрузку, при которой производились измерения. В случае невысоких нагрузок данные разных измерений не слишком различаются. Тем не менее сравнивать результаты разных измерений желательно при постоянной нагрузке, например 1 Н, так как при меньших нагрузках измеренная микротвердость оказывается несколько выше. Кроме того, должна быть обеспечена толщина покрытия хотя бы в несколько мкм, иначе на результаты будет оказывать влияние материал подложки. Отметим, что макроскопическая величина твердости по Бринеллю H_B , которую находят по вдавливанию шарика, также не слишком отличается от H_V и H_K ; некоторые из данных по твердости можно пересчитать из одной шкалы в другую (или найти по таблицам).

Результаты измерений микротвердости зависят от условий осаждения и от времени, прошедшего после окончания процесса.

Между микротвердостью H и пределом прочности σ какого-либо конкретного покрытия наблюдается прямая корреляция типа

$$\sigma \approx k_1 H + k_2, \quad (29)$$

где k_1 и k_2 – эмпирические коэффициенты, подбираемые для данной серии измерений. Величина k_2 составляет некоторую долю H , а k_1 имеет порядок единиц. Микротвердость коррелирует не только с пределом прочности, но также и с величиной внутренних напряжений, с хрупкостью и износостойкостью.

Микротвердость покрытий никель – фосфор

Непосредственно после осаждения микротвердость H составляет около 5000 МПа, иногда до 7000 МПа, что существенно превышает микротвердость чистого никеля. (Следует заметить, что чаще данные о твердости приводят в килограммах на квадратный миллиметр; эти величины примерно в 10 раз меньше, чем в МПа: очень твердым считается покрытие с $H = 1000$ кг/мм²). Зависит величина микротвердости, как и другие свойства, от содержания фосфора (рис. 20, кривая 1): при увеличении [P] от 4 до 10 масс.% H снижается на 10–20 %. (Указания некоторых авторов на повышение твердости при увеличении [P], видимо, основываются на измерениях, выполненных после оптимальной термической обработки).

Иногда отмечают зависимость твердости от соотношения концентраций никеля и гипофосфита в растворе: при оптимальном соотношении наблюдается резкий максимум микротвердости.

После термической обработки H значительно возрастает (рис. 20, кривая 2), достигая в некоторых случаях 11 000 и даже 12 000 МПа (11–12 ГПа) [104] после часового отжига при 400–500 °С, когда выпадает фаза фосфидов. При более высоких температурах и более длительном нагреве микрот-

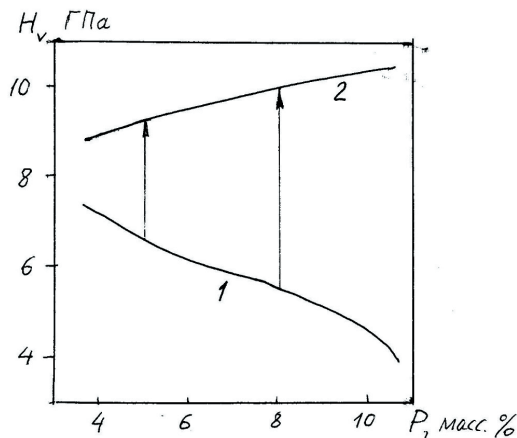


Рис. 20. Микротвердость (по Виккерсу) покрытий Ni-P непосредственно после осаждения (1) и после термической обработки в оптимальных условиях (2) в зависимости от содержания фосфора в покрытии. Стрелки показывают возрастание микротвердости при термообработке

вердость вновь уменьшается (рис. 21), за исключением высокофосфорных покрытий, твердость которых может увеличиться при 600 °С (кроме того, спад твердости не всегда бывает столь значительным, как показано на рисунке). Возрастание твердости наблюдается уже после первых 15–30 минут прогрева, а затем твердость остается постоянной или даже немного уменьшается, однако общепринятым является отжиг при фиксированной температуре в течение одного часа или даже более.

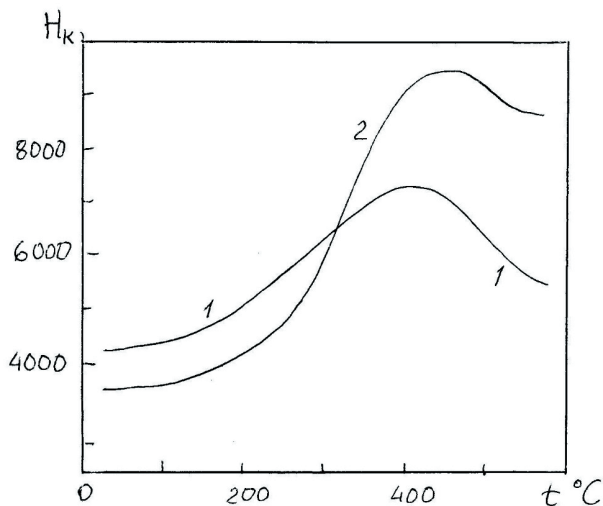


Рис. 21. Изменение твердости (по Кнупу) после термической обработки при разных температурах в течение часа. Содержание фосфора в покрытии: 1–4 %, 2–9%

Термическую обработку деталей, покрытых никелем химическим способом, производят в случае основы из меди и ее сплавов при 400 °С в течение 1 часа, в случае стальной или латунной основы при 250–350 °С в течение 2–3 часов. Термообработку в случае алюминиевой основы производят при 230–240 °С в минеральном масле в течение 1–1,5 часа с последующим обезжириванием. Температурный режим и длительность процесса обусловлены как свойствами подложек, так и тем, что при более высокой температуре твердость покрытий начинает снижаться. Для покрытий с разным содержанием фосфора оптимальная температура термообработки в течение часа (с точки зрения достижения высокой твердости) различна и тем выше, чем больше фосфора в покрытии. **Грубо оценить эту температуру для покрытий на стали можно по формуле**

$$T_{\text{опт}} = 250 \text{ °С} + 20[\text{P}], \quad (30)$$

где [P] – концентрация фосфора в массовых процентах. Так, при [P] = 5 % $T_{\text{опт}} = 350 \text{ °С}$. Максимальная величина твердости при этом составляет (в ГПа) $6500 + 300[\text{P}]$. У термообработанных покрытий, в отличие от свежеосажденных, твердость повышается при увеличении содержания фосфора, как это видно из рисунка 19.

Коррозионная стойкость покрытий, а также их пластичность после термической обработки могут несколько снижаться.

Износостойкость покрытий (то есть высокое сопротивление разрушению при трении) не связана напрямую с твердостью. В некоторых случаях более твердое покрытие становится менее износостойким вследствие его повышенной хрупкости и высоких внутренних напряжений. При трении такой поверхности из нее могут выкрашиваться твердые частицы. Важно заметить, что износостойкость зависит от того, в паре с каким материалом (контртелом) работает данное покрытие, а также каковы конкретные условия трения. В частности, трение в вакууме сильно отличается от трения на воздухе, контактирование поверхностей под током отличается от контактирования без тока. Поэтому данные об износостойкости, приведенные без указания конкретных условий и контртела, теряют информативность. Истираемость во всем мире определяют с помощью довольно простого прибора – абразиметра Табера, на котором устанавливается определенная нагрузка и определяется, например, потеря массы после определенного времени истирания или числа циклов.

При этом высокая износостойкость требуется как для антифрикционных покрытий (то есть с низким коэффициентом трения), так и для фрикционных (то есть обеспечивающих зацепление). Обычно считается, что антифрикционные покрытия имеют коэффициент трения менее 0,20 (со смазкой менее 0,12), а фрикционные – более 0,35. Антифрикционные покрытия получают, в частности, при введении в их состав тефлона, графита, дисульфида молибдена. Коэффициент трения в общем случае уменьшается по мере возрастания твердости покрытия.

Антифрикционные покрытия используются, например, в опорах скольжения, в системах типа вал – втулка, коллекторное кольцо – контактная щетка и т. д. В них материал покрытия должен иметь хорошую адгезию к основе,

но малую адгезию к металлу, работающему в паре. Фрикционные покрытия используются в сцепных устройствах, таких как муфты, для передачи движения трением.

Покрытия Ni-P более износостойки по сравнению с электролитическим никелем, а после термической обработки их износостойкость может превысить износостойкость хромовых покрытий [105]. Наиболее износостойки покрытия с относительно невысоким содержанием фосфора (5–7 масс.%). Такие покрытия могут применяться и в отсутствие смазки. Величина износа (индекс Табера) более чем вдвое возрастает у осадков с высоким содержанием фосфора, поэтому такие покрытия нельзя рекомендовать в случае возможности истирания.

Износ сильно (от 20 % до трех раз) уменьшается после часового прогрева при температурах выше 300 °С; поэтому термообработка при 400–500 °С считается обязательной операцией в случае применения покрытия в качестве фрикционного.

18.4. Пластичность и предел прочности

При стандартных разрывных испытаниях стержней в некотором месте образца постепенно происходит уменьшение поперечного сечения (образуется шейка), что приводит к возникновению повышенных локальных напряжений, вызывающих пластическое течение, а затем разрушение.

Для механических испытаний покрытия предварительно отделяют от поверхности, хотя в некоторых случаях испытывают покрытие вместе с основой. **Разрушение фольги толщиной $h = 0,01–0,1$ мм отличается от разрушения стержня.** Оно происходит в тот момент, когда большая часть удлинения локализована вблизи зоны разрыва, а видимой шейки не возникает.

Длина зоны удлинения, где сосредоточено более половины всей деформации, составляет от $10h$ до $20h$. Следовательно, образец толщиной, скажем, 30 мкм разрушается при его удлинении на 0,5–1 мм независимо от его общей длины. Поскольку пластичность в целом характеризуют общей величиной относительного удлинения при разрыве, получается, что эта величина сильно зависит от длины, толщины и формы образца, а также от условий испытаний. **Поэтому приводимые в литературе данные несопоставимы и могут использоваться только как ориентировочные.**

Сопоставлять можно только данные для образцов одинаковой длины и толщины, а для полноты картины лучше иметь набор данных для различных толщин.

Пластичность покрытий в целом сравнительно невысока, однако сильно возрастает после термической обработки. Как правило, это величины порядка 1 % и менее. Результаты в 3–4 % показывают, что использовалась какая-то иная методика, отличная от получения стандартной диаграммы растяжения.

Предел прочности зависит от толщины фольги, конфигурации образца и условий деформации, но в меньшей степени, чем относительное удлинение. Лишь для покрытий тоньше 10 мкм наблюдались сильные изменения пре-

дела прочности по сравнению с толстыми осадками. Практика показывает, что при изучении прочности достаточно ограничиться толщинами покрытий в пределах 10–60 мкм. Прочность более тонких покрытий очень сильно зависит от их пористости, содержания водорода и многих других факторов.

Высокая прочность достигается в металлах с малым размером зерен. У мелкозернистых металлов (с зернами размером $D = 0,1$ мкм и менее) возрастает предел текучести, а также предел прочности, твердость и усталостная прочность, причем для предела текучести соблюдается уравнение Холла – Петча

$$\sigma_B \approx \sigma_B^0 + kD^{-1/2} \quad (31)$$

(k – коэффициент, зависящий от совершенства границ зерен, их угловой ориентировки и наличия примесей на границе). Это уравнение применимо к твердости и пределу прочности, но в этих случаях его следует рассматривать как эмпирическое. Наиболее прочные покрытия бывают наименее пластичными, но иногда малопластичные образцы при испытаниях хрупко разрушаются раньше достижения их истинного предела прочности.

Измерения прочности и пластичности

К прочности и пластичности покрытий во многих случаях предъявляются высокие требования: покрытие не должно растрескиваться в процессе эксплуатации и разрушаться раньше основного материала. Для этого оно должно одновременно иметь и достаточную прочность на разрыв, и допускать определенную степень деформации, т. е. не быть хрупким. Эти характеристики металла имеются в его диаграмме растяжения. Диаграмму получают экспериментально, исследуя зависимость удлинения образца специального вида от приложенной к нему растягивающей силы.

Во многих лабораториях изготавливают самодельные приборы или используют машины, созданные для испытания нитей в текстильном производстве. Дело в том, что покрытия представляют собой сравнительно тонкие фольги, и исследования их механических свойств имеют ряд особенностей: образцы в виде пленок или очень тонких пластин (отделенных от основы) разрушаются так, что значительная часть удлинения локализуется вблизи зоны разрыва. Почти половина от всего удлинения оказывается локализованной в зоне, длина которой примерно в 10–20 раз превышает толщину образца, т. е. при толщине фольги 50–70 мкм составляет не более миллиметра. Поэтому абсолютное удлинение образца непропорционально его длине, и, следовательно, результат определения относительного удлинения зависит от общей длины образца. Испытания серии образцов всегда выполняют при одинаковой конфигурации образцов и на одной и той же установке.

Для получения наиболее воспроизводимых результатов, как показывает опыт, лучше всего использовать образцы длиной 40–80 мм и шириной 8–12 мм. Следует избегать образования концентраторов напряжений; скорость деформации должна быть невысокой (не более 2 мм/мин), иначе разрушение может произойти при пониженной деформации из-за динамической нагрузки.

Так же как и при электрических измерениях, в случае тонких фольг результаты механических испытаний зависят от толщины, но при толщине свыше 10 мкм величина предела прочности, как правило, уже не изменяется.

На образце делают плавные расширения на концах для помещения в зажимы разрывной машины (рис. 22) либо к концам прямоугольного образца припаивают более толстые пластины. При этом важно избежать появления концентраторов напряжений, перекосов при помещении в зажимы. При измерениях удлинения лучше всего контролировать расстояние между нанесенными на образец метками. Если измеряется только предел прочности, то удобным способом является использование образца в виде кольцевой ленты, которую растягивают двумя вставленными в кольцо стержнями.

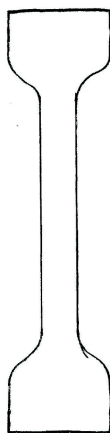


Рис. 22. Форма образцов для измерений прочности и пластичности

Для контроля пластичности можно просто изгибать испытуемый образец вокруг конического шаблона, регистрируя тот радиус кривизны, при котором возникнут трещины. В случае сравнительно хрупких осадков их можно изгибать в виде U-образного образца вместе с основой непосредственно в микрометре, сближая его концы поворотом винта. О пластичности часто судят косвенно и качественно, например, по появлению трещин на покрытии при деформации (растяжении, изгибе) основы вместе с покрытием.

Прочность и пластичность никель-фосфорных сплавов

Предел прочности на разрыв в случае содержания фосфора менее 3 % не достигает и 300 МПа (Н/мм^2), при 6 % Р возрастает до 400–500, а около 7 % резко увеличивается до 750–800, далее возрастая незначительно или даже немного уменьшаясь [38, 106]. Эта зависимость представлена на рис. 23.

Максимальная наблюдавшаяся величина (примерно при 8 % фосфора) составила 1170 Н/мм^2 [9].

Пластичность никель-фосфорных покрытий сравнительно невысока, несколько ниже пластичности электролитического никеля. О пластичности

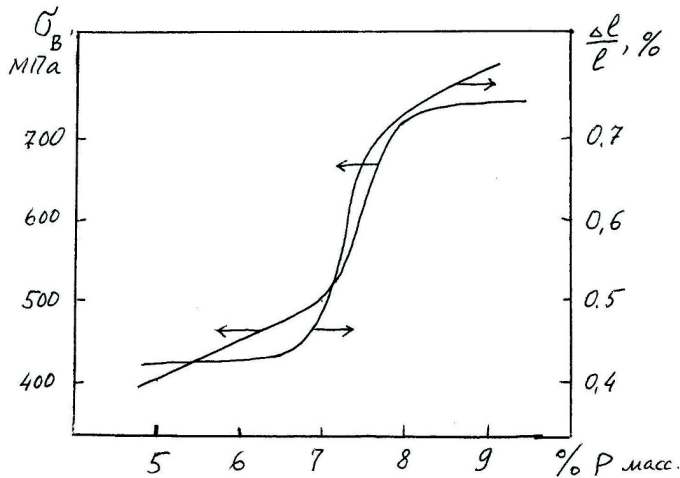


Рис. 23. Зависимость предела прочности и относительного удлинения (пластичности) покрытий от содержания фосфора

обычно судят по величине относительного удлинения при разрыве $\varepsilon = \Delta l/l$; оно составляет около 0,5–1, редко 2 %. Зависит пластичность главным образом от содержания фосфора и, следовательно, от рН раствора, а также от условий термической обработки, которая позволяет повысить пластичность примерно вдвое. Имеющиеся в литературе данные о пластичности покрытий около 3 %, видимо, связаны с использованием каких-либо косвенных методов измерения.

По имеющимся данным [103, 105, 64, 107, 108], достаточно пластичны довольно богатые фосфором покрытия, получаемые при рН ниже 5,5, однако в целом зависимость ε от рН и термической обработки является довольно сложной, поэтому в каждом конкретном случае (для каждого конкретного раствора и условий осаждения) вопрос требует специального дополнительного изучения.

По [109] пластичность, как и предел прочности, резко возрастает при содержании фосфора выше 7 %, как это видно из рис. 23. Видимо, осадки, содержащие 8–10 масс.% фосфора, являются как наиболее прочными, так и наиболее пластичными. По нашему мнению, значительная хрупкость материала приводит к тому, что раннее развитие трещины во время измерений ведет к хрупкому разрушению, в результате которого оно происходит ранее достижения истинного предела прочности. Поэтому измеренный предел прочности в случае рН ниже 8 попросту соответствует тому относительному удлинению, при котором произошло разрушение покрытия. Поскольку модуль упругости осадков составляет примерно 120 ГПа (что существенно ниже по сравнению с никелем), то предел прочности оказывался примерно равен этой величине, умноженной на относительное удлинение при разрыве, как это и видно из рисунка.

Зависимость пластичности и прочности от различных факторов типа состава растворов, рН, температуры осаждения, длительности работы ванн

и т. д. в основном является вторичной и связана с изменением содержания фосфора в покрытиях.

Модуль упругости при нагревании возрастает при 200 градусах до 140 ГПа, а при 400 градусах – до 190 ГПа, что характерно для чистого кристаллического никеля.

18.5. Внутренние механические напряжения

Металл покрытия находится либо в растянутом, либо в сжатом состоянии. Это похоже на то, как если бы он был сначала сжат или растянут, а затем в таком виде прочно приклеен к подложке (рис. 24). Растянутый осадок сжимает подложку, сжатый, наоборот, растягивает. Здесь речь идет о макроскопических напряжениях в отличие от микроискажений, наблюдаемых в малых областях и определяемых рентгенографически.

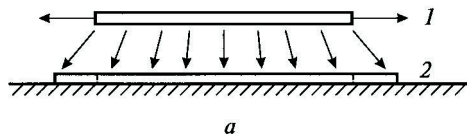


Рис. 24. Характер внутренних механических макронапряжений в покрытии (показаны напряжения растяжения): 1 – растяжение пленки, 2 – растянутая пленка на подложке

Гипотетических причин и, соответственно, механизмов возникновения внутренних механических макроскопических напряжений (ВН) несколько. Напряжения могут возникнуть в момент срастания островков, возникших на первом этапе кристаллизации – при слиянии нескольких кластеров в один кристалл. Слияние происходит, когда между островками еще имеются небольшие зазоры, что и приводит к напряженному состоянию после слияния. В самих островках до их слияния наблюдается сжатие, обусловленное силами поверхностного натяжения, а после коалесценции напряжения меняют знак.

Еще одна причина развития внутренних напряжений – соосажденные примеси плюс дефекты кристаллического строения. Включенный водород может путем диффузии выходить из осадка в основу или в воздух, и в результате уменьшения общего объема происходит развитие внутренних напряжений растяжения. Если же водород скапливается в микропустотах внутри осадка, то наблюдаются напряжения сжатия.

Измерения внутренних напряжений

Самым простым и распространенным методом *in situ* является метод гибкого катода. Исследуемый осадок наносят на одну сторону гибкой узкой пластины (вторую изолируют стойким лаком) и регистрируют либо ее кривизну в процессе осаждения, либо (много чаще) смещение свободного конца консольно зажатой пластины f (рис. 25), либо стрелу прогиба. При этом первоначальные напряжения несколько снижаются по сравнению со случаем абсолютно жесткой (достаточно толстой) пластины. Можно также

зажать две такие полоски, обращенные залакированными поверхностями друг к другу; тогда измеряется либо удвоенная величина f – максимальная величина расхождения между их свободными концами или центрами (рис. 26), либо удвоенная стрела прогиба, что равно $0,5f$.

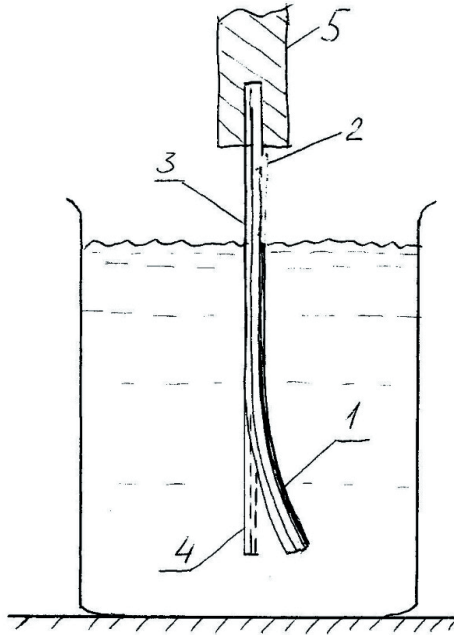


Рис. 25. Схема измерений напряжений методом изгиба тонкой пластины; измеряется смещение конца образца f в процессе нанесения покрытия и после его окончания. 1 – основа, 2 – покрытие, 3 – лак, 4 – положение пластины в начале процесса, 5 – зажим

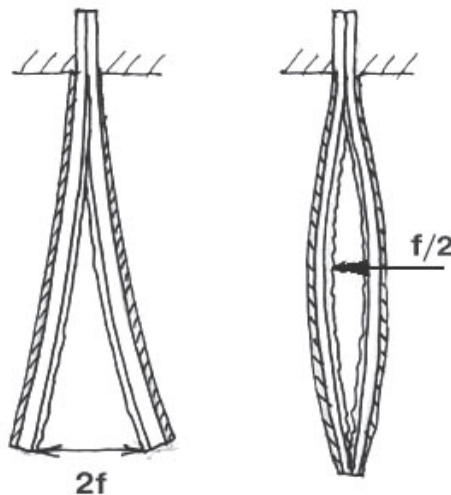


Рис. 26. Вариант метода гибкой пластины

Решение чисто механической задачи о том, как измеряемые величины связаны с внутренними напряжениями σ , приводит в простейшем случае к формуле Стони

$$\sigma = E_s d^2 f / (3hl^2), \quad (32)$$

которой до сих пор часто пользуются в случае очень тонких осадков. Здесь f – смещение свободного конца консоли, E_s – модуль упругости основы, h и d , соответственно, толщины осадка и основы, l – длина образца. Более точное решение задачи показывает, что при равенстве коэффициентов Пуассона материалов осадка и основы (что с достаточной точностью почти всегда верно) смещение f связано с величиной напряжений σ и другими параметрами следующим образом:

$$\sigma = E_s (df/dh) d^2 (1 + 4\gamma\theta - 2\theta) / [3l^2(1 - \mu)], \quad (33)$$

где $\gamma = E_d/E_s$ – отношение модулей упругости осадка и основы, $\theta = h/d$ – отношение толщин осадка и основы, μ – коэффициент Пуассона ($\mu \approx 0,3$), d – знак производной. Это уравнение значительно точнее формулы Стони. Величину производной можно заменить отношением f/h .

В более поздних работах чаще пользуются методом растяжения-сжатия ленточной основы, при котором регистрируется изменение длины натянутой ленты l при нанесении на нее покрытия. Регистрацию изменений длины можно производить, например, с помощью чувствительных тензометрических датчиков. В этом случае напряжения можно вычислить по формуле

$$\sigma \approx 0,7(d \ln l/dh)(E_s d + 2E_d h) \quad (34)$$

На основании таких измерений строят зависимость напряжений от толщины осадка. При этом необходимо помнить, что вычисленные σ это напряжения в слое, соответствующем толщине h , и, кроме того, они соответствуют моменту осаждения данного слоя. При нанесении последующих слоев напряжения в ранее нанесенных слоях изменяются в связи с требованием равновесия всего образца, подобно тому как в ненапряженной подложке развиваются напряжения сжатия при нанесении на нее осадка с напряжениями растяжения. И в этом смысле нижележащие слои для более поздних играют роль субстрата. Поэтому всегда важно различать, какие напряжения имеются в виду в каждом конкретном случае: начальные локальные, начальные средние (по всей толщине), остаточные локальные или остаточные средние.

В большинстве публикаций на эту тему такое различие не проводится.

Внутренние напряжения сплавов никель – фосфор

Наиболее характерная величина напряжений в осадках Ni-P это примерно 20 Н/мм², т. е. 20 МПа. В целом более часто наблюдаются внутренние напряжения растяжения порядка десятков МПа [107, 108, 110], но могут быть снижены, как и в случае электрохимического никелирования, добавлением сахара или кумарина. ВН растяжения возрастают при длительной работе раствора. Они зависят также и от содержания фосфора: при 7–8 % фосфора они достигают в некоторых случаях 60–80 МПа, при его повышении спадают, а выше 11 % ВН переходят в напряжения сжатия, также около 20 МПа

[111]. Общий вид зависимости ВН от содержания фосфора представлен на рис. 27; можно видеть, что **минимально** напряжены покрытия, содержащие 3–5 масс.% или около 10 масс.% фосфора, однако в последнем случае даже небольшие отклонения от оптимального состава приводят к резкому увеличению ВН. На этом же рисунке показана пластичность тех же покрытий.

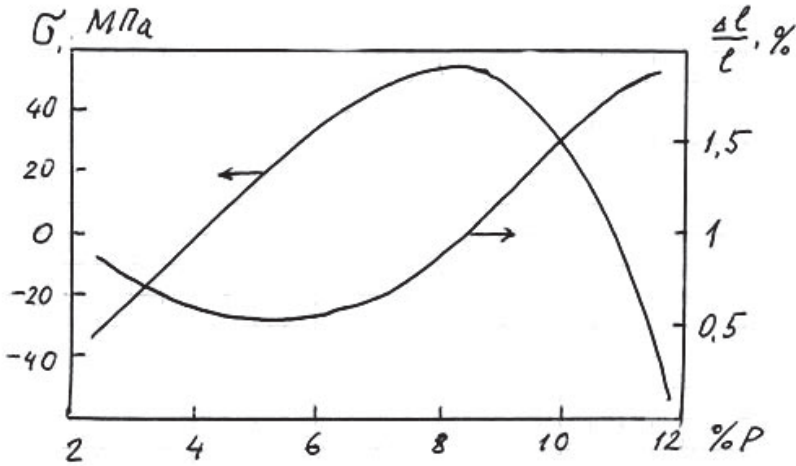


Рис. 27. Зависимость внутренних напряжений и относительного удлинения таких же покрытий от содержания фосфора

Наблюдается также сравнительно слабая зависимость от pH раствора (наиболее низкие напряжения соответствуют pH около 4,6). Заметно возрастают напряжения при накоплении фосфита в растворе; вблизи максимального содержания фосфита они могут составить 80–100 МПа.

Напряжения зависят также от природы органической кислоты; например, адипиновая кислота приводит к появлению напряжений сжатия. Следует также иметь в виду и отмечаемую некоторыми авторами сильную зависимость ВН в тонких слоях от материала основы. Так, напряжения особенно высоки в случае алюминиевой основы (также достигают 100 МПа).

18.6. Паяемость

Операция пайки является одной из основных в электронной промышленности, причем пайка должна обеспечивать функционирование и хорошую проводимость паяных узлов в течение 15–20 лет. К настоящему времени достаточно хорошо изучены технологические особенности пайки. Паяемость тесно связана со смачиваемостью поверхности припоем, поэтому способность гальванопокрытий к пайке оценивают по измерениям угла смачивания, растекаемости припоя по поверхности или по непосредственным измерениям поверхностной энергии при смачивании.

Величина изменения удельной поверхностной энергии при смачивании (энергия адгезии) составляет обычно 0,1–0,6 Дж/м². Если эта величина превышает 0,45 Дж/м², паяемость можно считать высокой, если ниже

0,2 Дж/м² – совершенно неудовлетворительной. Связанные с этим силы смачивания, соответственно, равны 0,45 и 0,2 Н/м. Собственно поверхностное натяжение оловянно-свинцового припоя составляет примерно $\sigma \approx 0,4$ Дж/м², поэтому энергия адгезии $\sigma_s = 0,45-0,50$ Дж/м² соответствует достаточно хорошей смачиваемости поверхности припоем.

Измерения паяемости

Самый простой способ оценки паяемости поверхности состоит в нахождении площади растекания S определенного объема припоя при помещении ее в виде расплавленной капли на изучаемую поверхность. Чем больше эта площадь, тем лучше паяемость данной поверхности этим припоем. Площадь растекания зависит от угла смачивания α , и, следовательно, от энергии смачивания. Чем выше эта энергия (т. е. выигрыш поверхностной энергии при растекании припоя), тем меньше краевой угол при смачивании и тем больше площадь растекания. Если масса взятого образца (капли) припоя составляет m , а плотность d , то объем составит $V = m/d$, а радиус этой капли (в пересчете на сферу) $r = [3m/(4\pi d)]^{1/3}$.

Теперь, если угол смачивания составляет α , то площадь растекания будет равна (для лежащей капли в форме сферического сегмента)

$$S = 1,21V^{2/3}\sin^2\alpha/(0,5 - 0,75\cos\alpha + \cos^3\alpha)^{2/3}, \quad (35)$$

или (при $\alpha < 45^\circ$)

$$S \approx 9,5r^2/(\sin \alpha)^{2/3} \quad (36),$$

где r – радиус первоначально взятой капли.

Эти соотношения (по-видимому, нигде ранее не опубликованные) позволяют, зная массу образца и площадь растекания, найти краевой угол, а также энергию адгезии, которая связана с ним как

$$\sigma_s = \sigma(1 + \cos \alpha), \quad (37)$$

или, при малых углах смачивания, $\sigma_s \approx 2\sigma(1 - 12V^2/S^3)$.

Возможно также непосредственное определение энергии смачивания. Приспособления для этого основаны на контроле усилий при погружении изучаемой поверхности (с известной площадью) в расплавленный припой. Этот способ имеет то преимущество, что наряду с усилием позволяет зарегистрировать и время полного смачивания, что особенно важно при автоматических методах пайки. Это время (в течение которого усилие изменяется, достигая постоянной величины) составляет порядка нескольких секунд.

Паяемость сплавов никель – фосфор

С целью обеспечения паяемости поверхности обычными оловянно-свинцовыми припоями химико-каталитическое восстановление сплава никель – фосфор является вполне рациональным, хотя покрытия уступают чисто никелевым. Наилучшей паяемостью обладают покрытия, полученные при рН около 9,0 и температуре раствора выше 80 °С. В целом лучше паяются покрытия с невысоким содержанием фосфора [112] и притом небольшой

толщины – около 4 мкм. При повышении содержания фосфора (снижении рН растворов) паяемость ухудшается.

Пайку желательно производить в первые несколько часов после осаждения и с использованием высокотемпературного флюса. Позднее паяемость значительно ухудшается из-за пассивации поверхности.

Некоторые дополнительные данные, относящиеся к пайке покрытий Ni-P, можно найти также в [113]. Сваривать стальные детали, покрытые сплавом Ni-P, не рекомендуется: фосфор, диффундирующий при высокой температуре в сталь, способствует ее ломкости.

18.7. Адгезия (сцепляемость с поверхностью основы)

Высокая адгезия либо обеспечивается непосредственным межатомным взаимодействием материалов осадка и основы (например, при эпитаксиальном росте, когда структура осадка воспроизводит структуру основы), либо является результатом взаимной диффузии этих материалов, в результате чего образуется промежуточный слой. Иногда такой промежуточный слой создается специально из какого-либо третьего материала. Наконец, сцепление может быть высоким просто за счет чисто механического взаимного зацепления неровностей поверхностей осадка и основы. Адгезия зависит от:

1. Предварительной обработки поверхности основы (очистки, полировки, травления, выявления структуры на атомарном уровне);

2. Условий формирования первых слоев покрытия (способствуют они или не способствуют образованию большого числа кристаллических зародышей, происходит ли контактный обмен);

3. Обработки системы основа – покрытие после осаждения (например, прогрева при температуре, обеспечивающей взаимную диффузию компонентов).

Для каждой конкретной пары основа – покрытие оптимальные условия для достижения хорошего сцепления различны и зависят как от химических, так и от физических свойств обоих материалов.

Низкое сцепление покрытий наблюдается прежде всего из-за того, что на поверхности основы имеются жировые загрязнения. Поэтому обезжиривание поверхности является обязательной составной частью любого технологического процесса нанесения покрытий. **Вторая причина низкой адгезии в случае металлической основы состоит в образовании тонких пленок (толщиной порядка нанометров) оксидов,** которые на чистой поверхности возникают на воздухе за доли секунды. Следовательно, одной из задач является удаление этих пленок путем, например, декапирования или травления в кислотах (травление отличается тем, что частично удаляется и слой металла, а не только оксид). В результате такого активирующего травления может образоваться не только свободная от оксида, но и достаточно шероховатая поверхность, увеличивающая площадь соприкосновения покрытия с основой, а в некоторых случаях способствующая механическому зацеплению осадка на покрываемой поверхности. Тот же эффект иногда достигается с помощью механических процессов (например, путем пескоструйной обработки). Существуют и комбинированные методы,

сочетающие травление с обезжириванием, так как технологические загрязнения, например масла, также приводят к ухудшению адгезии.

В случае неметаллической основы большая часть этих операций также сохраняет свое значение и производится до начала сенсбилизации и активации поверхности.

Измерения сцепляемости покрытий с основой

Имеется ряд качественных, полуколичественных и количественных методов. Качественные методы позволяют различить только высокое и низкое сцепление, полуколичественные дают оценку по трех- или четырехбалльной шкале. С помощью количественных методов сцепление определяется в единицах силы отрыва на единицу длины (Н/м), работы отрыва на единицу площади поверхности (Дж/м²) или силы отрыва на единицу площади поверхности (Н/м², т. е. Па). Работа отрыва значительно превышает работу образования двух возникающих при этом поверхностей, т. е. $2\sigma S$, где σ – удельная поверхностная энергия. Это связано с тем, что **при разрушении адгезионной связи обычно затрагивается довольно толстый слой материалов основы и покрытия** – порядка десятков атомных слоев и больше.

В производственных условиях для покрытий толщиной менее 10 мкм используют метод нанесения острым инструментом сетки взаимно перпендикулярных рисок (царапин). После этого проверяют отсутствие отслаивания полученных прямоугольников. Испытание осадков толщиной 10–30 мкм производится путем интенсивного полирования поверхности на полировальном круге (с применением полировальной пасты), трения ее толстым стальным стержнем либо крацевания проволочными щетками в течение 15–20 секунд. Если не появляется вздутий или отслаиваний, то адгезию признают удовлетворительной. Обычно изделие эксплуатируется в значительно более мягких условиях, чем при испытаниях, и поэтому, например, отслаивание на изломе не является отрицательным показателем.

Детали с покрытием можно прогреть до 150–200 °С (стальные детали до 300 °С) в течение часа, после чего охладить в воде или на воздухе и проверить наличие вздутий (пузырей). Покрытия на проволоке проверяют путем ее навивки на стержень, диаметр которого примерно втрое превышает диаметр проволоки, а покрытия на пружинах – по наблюдениям отслаивания при двух- или трехкратном растяжении пружины. Простейшими являются методы удара молотком, опиливания края напильником, многократного изгиба (вплоть до получения излома, на котором проверяют наличие отслаивания) и сжатия в тисках.

Количественные методы можно разделить на две группы.

В первой из них измеряется сила F , необходимая для отрыва от основы покрытия определенной площади S (в перпендикулярном направлении или при продольном сдвиге вдоль поверхности). Данная сила пропорциональна указанной площади, и поэтому прочность сцепления определяется как отношение $P = F/S$. Полученная величина имеет размерность предела прочности материала, и если она превосходит прочность обоих материалов – подложки и осадка, – то разрыв происходит не по их границе, а по материалу менее прочному из этих металлов, что обычно регистрируется визуально.

В этом случае данный метод определяет предел прочности разрушенного (т. е. менее прочного) металла, а о сцепляемости можно сказать только, что она превышает этот предел. Весьма удобны и распространены методы, связанные с применением конических (иногда – цилиндрических) штифтов. Покрытие наносится на поверхность с отверстиями, в которые вставлено несколько штифтов, торцы которых отшлифованы вместе с поверхностью основы (рис. 28а). При испытаниях штифты отрываются от покрытия и измеряется соответствующее усилие. Диаметр штифтов должен быть около 2 мм, чтобы не происходило среза покрытия.

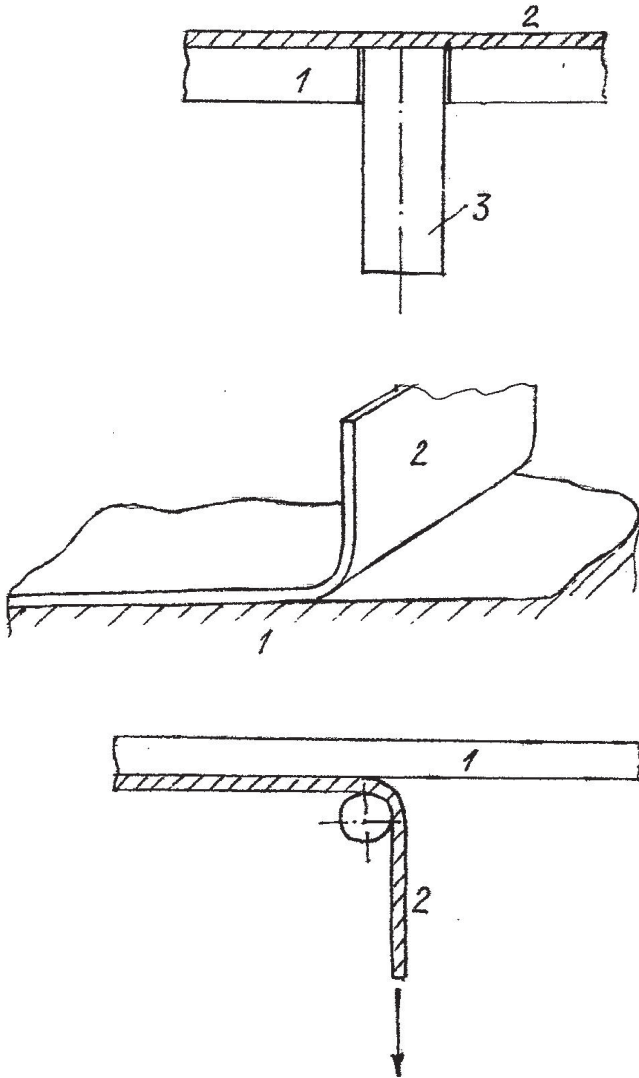


Рис. 28. Методы измерения адгезии покрытий к основе: а – метод штифта, б – метод отслаивания, в – метод отслаивания с вращающимся валиком

Во второй группе методов регистрируется сила, при которой покрытие отрывается от основы по некоторой линии (рис. 28б), и сцепляемость количественно определяется как сила, отнесенная к единице длины линии отрыва, либо как энергия на единицу площади (Н/м , или Дж/м^2). Методы отслаивания, по-видимому, в большинстве случаев дают более реальную оценку адгезии, чем методы отрыва, хотя в целом результаты, полученные разными методами, не всегда сопоставимы. Часть энергии при использовании данного метода тратится на пластическую деформацию отрываемого покрытия, и поэтому результат измерений несколько зависит от толщины и свойств осадка. Чтобы учесть эту энергию, отрыв производится через цилиндрический валик (рис. 28в). Тогда можно предварительно определить усилие, связанное с такой деформацией, выполнив измерения на образце с адгезией, близкой к нулю, и эту силу вычитать из получаемых результатов. Кроме того, при использовании метода отслаивания прочность покрытия должна быть достаточно высокой, чтобы не разорвался сам осадок. Поэтому тонкое покрытие предварительно доращивают до толщины порядка 100 мкм.

Адгезия покрытий из никель-фосфорного сплава к различным подложкам обычно бывает достаточно высокой (при соблюдении всех требований технологии) и достигает 300–400 Н/мм^2 (в случае нержавеющей стали и непроводящих материалов, а также толстых покрытий – несколько меньше) [105, 114, 115]. Такая адгезия обычно достигается после термической обработки. Кроме того, низкая величина рН (4,5–5,0) способствует повышению адгезии (при рН 6,0 адгезия снижается примерно вдвое).

Это ненамного меньше, чем прочность материала покрытия на разрыв; поэтому более прочная адгезия практически бессмысленна. Однако необходимо повторить, что это достигается только в результате термической обработки, режим которой зависит от материала основы. Например, покрытия на алюминиевых сплавах требуют часового прогрева при 200–230 °С, на стали – до 400 °С. Считается, что высокая адгезия обусловлена заполнением осадком всех микроуглублений поверхности с последующим образованием тонкого смешанного слоя на границе с основой.

18.8. Коррозионные свойства покрытий и пористость

Если покрытие нанесено на металл, то оно может защищать его от коррозии. Более положительные по сравнению с основой – катодные – покрытия, каким является химико-каталитический сплав никель – фосфор, могут защищать стальную основу от коррозии, только образуя плотный сплошной слой, устойчивый против внешней среды. Никель, хотя и не защищает сталь электрохимически, будучи катодным покрытием, тем не менее надежно защищает стальную основу в силу собственной высокой коррозионной стойкости и способности образовывать сплошной слой. Это целиком относится и к покрытиям никель – фосфор. Такая защита имеет место при отсутствии микрогальванических элементов, которые возникают при пористости покрытия. То есть катодное покрытие может быть эффективно только в отсутствие пор.

Пористость

Пористость покрытий вообще довольно сильно влияет на ряд их функциональных свойств, особенно на коррозионно-защитные свойства; поэтому она является одной из характеристик, которые необходимо жестко контролировать.

До определенной толщины покрытия никогда не образуют сплошного слоя из-за многочисленных мелких пор. В начале процесса нанесения покрытия на инородную подложку образуются отдельные зародыши, которые постепенно разрастаются в островки, и лишь на определенном, более позднем этапе роста происходит срастание островков в сплошной слой. Пory образуются также в местах отделения пузырьков водорода от поверхности; в этом случае они образуют микроскопические каналы, проникающие до основы, что особенно влияет на коррозионное поведение изделия с таким покрытием. Средняя толщина покрытий, при которой осадок приобретает сплошность, зависит от первоначального количества зародышей на единице поверхности и от характера их развития и срастания, от того, возникают ли новые зародыши при росте первоначально возникших (вторичная нуклеация). На пористость влияют, как было указано, и процессы выделения водорода. Отсюда ясно, что наличие открытых микроучастков основы после нанесения покрытия тесно связано с условиями осаждения, особенно в начальный период.

Пористость, таким образом, зависит от характера поверхности основы, способа ее подготовки и условий осаждения, но чаще всего толщина, при которой пористость уменьшается до приемлемой величины (2 – 3 поры на см^2), составляет примерно 10 мкм.

Измерения пористости покрытий

Пористость покрытий можно трактовать по-разному. В общем случае пористость материала определяется относительным суммарным объемом пор; тогда пористость сразу можно найти по измерениям плотности материала (по сравнению с беспористым образцом). Но в случае покрытий более уместно определение пористости как количества достаточно крупных сквозных пор на единице площади поверхности.

В научно-исследовательской работе применяют электрохимические методы определения доли поверхности основы, которая участвует в электрохимическом процессе. Эта доля равна отношению токов растворения материала основы до и после нанесения покрытия. Для таких измерений можно использовать любой электрохимический процесс, который происходит только на поверхности основы, но не на покрытии. Но этот метод применим только в случае металлической основы.

Основные методы практического контроля пористости коррозионно-стойких покрытий на корродирующих основах это:

выдержка в жидкой агрессивной среде или в парах коррозионного агента;

выдержка с наложенной на образец покрытия фильтровальной бумагой, пропитанной раствором электролита (в том числе с пропусканием электрического тока); нанесение коррозионного агента в виде пасты.

При этом агрессивная среда воздействует в первую очередь не на покрытие, а на материал подложки в порах. Во всех этих случаях измерение сводится к подсчету количества проявившихся пор на некоторой площади после 5–15 минут выдержки образца в коррозионной среде. Количество пор регистрируется визуально, при небольших оптических увеличениях.

При наложении фильтровальной бумаги металл, находящийся под покрытием, в окрестности пор взаимодействует с электролитом, содержащим индикатор, образуя окрашенные вещества. Затем бумагу с цветными точками в местах пор промывают водой, просушивают (расправив на плоском стекле) и, пользуясь при необходимости лупой, подсчитывают число цветных пятен на единице поверхности.

Раствор для пропитки в качестве коррозионного агента содержит 5–20 г/л поваренной соли, а в качестве индикатора гексацианоферрат калия $K_3Fe(CN)_6$ (10–20 г/л).

Поверх фильтровальной бумаги можно поместить алюминиевую пластину, которую подключают в качестве катода, а изучаемый образец как анод. Полученную ячейку сжимают и в течение 1 минуты пропускают ток плотностью около 0,01 А/см².

Пасты, в состав которых добавляют коррозионно-активное вещество и индикатор, готовят на основе диоксида титана (15 г на 10 мл раствора). В качестве индикаторов используют также ортофенантролин (для стальной основы), алюминон (для алюминиевой), дифенилтиокарбазид (для цинковых сплавов).

Есть и косвенные методы оценки пористости, например, по количеству металла основы, перешедшего в жидкую коррозионную среду за определенное время, или по плотности тока растворения основы в растворе кислоты при определенном потенциале.

Все изложенные методы являются сугубо относительными и имеют невысокую воспроизводимость. Их следует применять главным образом для сравнения различных образцов с целью выявления условий, обеспечивающих минимальную пористость.

В случае химико-каталитически осажденных сплавов Ni-P влияние пористости на такие свойства, как электросопротивление, проявляется лишь при толщинах менее 0,1 мкм, что значительно меньше по сравнению с электролитическим никелем. Следовательно, и с точки зрения защиты стальной основы от коррозии сплавы Ni-P предпочтительны, особенно при достаточно высоком содержании фосфора.

Измеренная в ряде работ пористость Ni-P оказалась сильно зависящей от шероховатости поверхности: чем более гладкой была поверхность, тем ниже пористость. **В случае относительно гладкой поверхности стали (среднеквадратичная шероховатость порядка 1 мкм) при толщине осадка 10 мкм, как правило, наблюдается всего 1–2 поры на см² или даже меньше.** Это намного лучше, чем в случае гальванических никелевых покрытий. При этом пористость покрытий из щелочных растворов несколько выше, чем из слабокислых. **При толщине более 25 мкм покрытия абсолютно беспористы и обладают наилучшими защитными качествами в отношении нижележащего металла. В большинстве случаев доста-**

точно толщина около 10 мкм, а для покрытий, содержащих более 9 % фосфора, и около 5 мкм. Однако в реальных производствах нередко для надежности наносят покрытия толщиной 50–70 мкм; такие покрытия прекрасно защищают сталь на воздухе или в атмосфере перегретого пара при температурах до 700 °С.

В общем случае аморфные покрытия (то есть богатые фосфором и не прогретые) обеспечивают лучшую защиту от коррозии. Это связано с тем, что аморфные покрытия не содержат границ зерен, которые являются местами начала коррозионных процессов, а также местами, дающими повышенную пористость.

Термическая обработка, увеличивающая твердость покрытий за счет выпадения фосфидов, может, однако, одновременно привести к образованию трещин, поэтому с точки зрения коррозионной защиты лучшими являются покрытия до термообработки.

Определение коррозионной стойкости изделий с покрытием

Коррозионную стойкость оценивают по измерениям массы образца или его физических свойств, по изменениям внешнего вида, а также по времени, через которое на поверхности возникают очаги коррозии. Как натурным, так и ускоренным коррозионным испытаниям подвергают не материал собственно покрытия, а систему основа – покрытие. Испытания проводят либо в натуральных условиях (это довольно длительные процессы), либо ускоренным методом – в лабораторных условиях.

Метод погружения заключается в том, что образец подвешивают в сосуде с 10%-м раствором поваренной соли, погружая его наполовину. Объем раствора определяется из условия 100 мл на 1 см² поверхности. Коррозионный процесс на границе раствор – воздух идет особенно быстро, и можно следить за временем появления локальных очагов поражения.

Часто испытания проводят в атмосфере солевого тумана, получаемого распылением (с помощью пульверизатора) 3%- или 5%-го (иногда до 20%) раствора поваренной соли при температуре 25–35 °С. Возможно добавление к этому раствору уксусной кислоты до рН 3,2±0,1. Распыление ведется так, чтобы жидкость не попадала на образцы. Такая атмосфера моделирует промышленные или морские условия.

Существующие количественные методы коррозионных испытаний (определение изменения массы образцов, количества выделенного водорода, изменения тех или иных эксплуатационных свойств при коррозии) разработаны не для испытаний гальванических покрытий, а для индивидуальных корродирующих материалов. Поэтому такие методы не всегда хорошо работают на системах с покрытиями, которые представляют собой гальванические пары или более сложные электрохимические системы.

Вообще говоря, быстрее корродируют металлы с более отрицательным электрохимическим потенциалом, но многие из них, например хром, переходят в пассивное состояние; кроме того, система основа – покрытие имеет в условиях реальных испытаний совершенно другой – так называемый «коррозионный», или смешанный – потенциал. Даже индивидуальные металлы (не контактирующие с другими) в реальных средах имеют потенциалы, от-

личающиеся от стандартных на десятки и даже сотни милливольт. Поэтому данным фактором можно пользоваться только как ориентировочным.

Из методов, применяемых для производственного коррозионного контроля таких покрытий, как медь – никель – хром (нанесенных на сталь или на детали из цинкового литья), можно рекомендовать описанный во многих источниках метод паст (корродкоут-тест). На поверхность покрытия наносится паста из каолина, пропитанного коррозионно-активным раствором, содержащим хлориды и нитрат, после чего пасту высушивают и образец выдерживают до суток во влажной камере. После этого пасту удаляют и выявляют места коррозионного повреждения.

Коррозионная стойкость материала покрытия

Оптимальным является формирование аморфных покрытий. Термодинамически они должны быть менее коррозионностойкими (так как имеют более отрицательный электрохимический потенциал), но на деле могут иметь как повышенную, так и пониженную коррозионную стойкость по сравнению с кристаллическими фазами близкого состава. Это связано с их большей однородностью, особенностями пассивации, меньшей пористостью и другими факторами.

Сам материал покрытий является **стойким** в очень многих средах, включая спирты, альдегиды, бензол, ацетон и другие органические растворители, неорганические вещества – карбонаты, щелочи и гидроксиды, многие пищевые среды и т. д.

НЕСТОЙКИ покрытия никель – фосфор в среде соединений аммония, аммиака, анилине, минеральных кислотах (серной, азотной, фосфорной, соляной, борной), в крепких щелочных растворах, органических кислотах (уксусной, молочной, лимонной, малоновой, аскорбиновой, ЭДТА), в формалине, в растворах ряда солей, таких как сульфаты и хлориды меди, никеля и других металлов, в растворах цианидов, в ряде пищевых сред (кофе, чай, уксус, лимонад, фруктовые соки).

В подавляющем большинстве других сред скорость коррозии покрытий не превышала 1–2 мкм в год – даже в соленой воде, атмосферах CO_2 , кислорода и сероводорода. В какой-то степени это связано с аморфностью обогащенных фосфором покрытий: благодаря этому отсутствуют границы зерен, на которых может развиваться очаг коррозии в связи с более высоким локальным химическим потенциалом. Такие покрытия, хотя являются менее твердыми, в отношении антикоррозионного поведения предпочтительны.

18.9. Измерения толщины покрытий

Толщина покрытий и ее однородность относятся к основным параметрам промышленных покрытий. Хотя приближенная величина толщины покрытия обычно известна заранее, локальные толщины могут сильно различаться вследствие неравномерности распределения плотности тока.

Достаточно простым методом локального определения толщины является растворение покрытия падающей на него струей (или каплями) раствора (вместо непрерывной струи на поверхность можно периодически наносить

каплю стравливающего раствора). Точность этого метода составляет около 20% и зависит от опытности оператора.

Струя (или капля) подается непосредственно на наклонную поверхность покрытия из пипетки с внутренним диаметром выходного отверстия 1,5–2,0 мм с высоты 3–5 мм. Окончание процесса определяется визуально. При этом сначала находят длительность растворения τ_0 покрытия эталонной толщины h_0 , а неизвестную толщину покрытия h находят по длительности его растворения τ как $h = h_0 \tau / \tau_0$. Имеются и другие варианты этого метода: например, определяют не время растворения, а объем раствора из бюретки, затраченный на растворение покрытия.

Скорость растворения возрастает примерно на 4% при повышении температуры на 1 °С.

Состав раствора подбирают индивидуально для каждого металла так, чтобы скорость травления составляла 0,1–1 мкм/с. Рекомендуемый состав раствора – FeCl₃ 300 г/л, CuSO₄ 100 г/л.

Более точные результаты можно получить, стравливая покрытие в подходящем травителе с образца, имеющего известную площадь поверхности S . При этом определяют массу покрытия m путем взвешивания сухого образца до и после стравливания (или путем аналитического определения металла в растворе после растворения покрытия). Толщина определяется как

$$h = m / (S\gamma), \quad (38)$$

где γ – плотность осадка.

Все перечисленные методы относятся к разрушающим. При необходимости неразрушающего контроля применяют толщиномеры, которые выпускаются несколькими фирмами специально для контроля гальванопокрытий. Это либо магнитные (электромагнитные) приборы, либо измерители, основанные на методе вихревых токов.

Магнитный метод основан на измерении силы отрыва (или тока намагничивания в момент отрыва) датчика от покрытия. Он более пригоден для немагнитных покрытий на ферромагнитной основе. Некоторые из таких приборов требуют калибровки и периодического контроля. Их показания зависят от таких факторов, как шероховатость и кривизна поверхности. В случае измерений толщины магнитных покрытий на немагнитной основе необходимо учитывать, что магнитные свойства покрытия сильно зависят от условий осаждения. Точность магнитного метода выше по сравнению с методами стравливания.

Установки для рентгеновского (или радиационного) неразрушающего контроля толщины имеют строго определенные области толщин, при которых они эффективны. Это зависит от «толщины половинного поглощения» излучения, различной для разных металлов. Для тонких покрытий особенно удобны приборы, основанные на так называемом обратном рассеянии бета-излучения.

19. Методы модификации свойств покрытий

Наиболее важным и действенным методом модификации свойств покрытий системы Ni-P является их термическая обработка при температурах 300–500 °С (оптимальная температура определяется как составом сплава, так и материалом основы). Изменения структуры и свойств осадков при термообработке описаны выше.

Кроме того, как было указано выше, практически все свойства покрытий сильно зависят от содержания фосфора. Поэтому все факторы, влияющие на содержание фосфора в осадках, также воздействуют на свойства последних.

В последние годы для модификации свойств покрытий часто применяется соосаждение дисперсной фазы (получение композиционных покрытий).

Наконец, еще одним способом модификации свойств покрытий, ранее не рассмотренным в данном тексте, является их легирование другими металлами, такими как кобальт, вольфрам, рений, медь и др.

При этом образуются трехкомпонентные сплавы. В основном этот объект будет рассмотрен в следующей монографии на эту тему. Тройные сплавы, содержащие, кроме никеля и фосфора, также кобальт, молибден, медь, хром, кадмий и другие металлы, получают, как правило, добавляя соли этих металлов к обычным слабощелочным растворам для химического никелирования. В случае меди, кобальта, цинка, марганца, хрома добавляют сульфаты и хлориды, в других случаях – молибдат, перренат, станнат, вольфрамат калия или натрия, а также цитрат натрия и лимонную кислоту. Для получения сплава с железом добавляют смешанную соль $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, калий-натрий тартрат, а также подщелачивают раствор аммиаком до pH около 11. Добавление 0,1 моль/л указанных солей приводит к получению покрытий, содержащих 5–20 % третьего металла по массе. Все это позволяет существенно модифицировать свойства покрытий, в частности дополнительно увеличить их твердость или изменить в нужном направлении электрокаталитические свойства. Например, при добавлении к рабочему раствору 0,1 моль/л вольфрамата натрия твердость получаемых покрытий возрастает в 1,5 раза (при этом содержание вольфрама в осадке достигает 8 % по объему, но уменьшается скорость осаждения и сильно снижается скорость включения фосфора).

Непосредственно после осаждения осадки являются нанокристаллическими или аморфными, хотя, например, при содержании молибдена около 14 % и выше формировалась фаза сравнительно мелкокристаллического никеля [116]. Вообще, среди перечисленных металлов совместное осаждение молибдена представляется наиболее сложной задачей, так как молибден относится к числу стабилизаторов, резко замедляющих процесс осаждения уже при невысоких концентрациях порядка 0,01M.

Механизмы совместного осаждения третьего компонента могут быть различными, включая одновременный и независимый разряд ионов (параллельно никелю и водороду), разряд смешанных комплексных ионов или даже захват растущим осадком частиц, адсорбированных на его поверхности. В какой-то степени это может быть сходно с «индуцированным» элек-

троосаждением, как это имеет место при образовании электрохимически осажденных сплавов Ni-W.

Конкретные составы растворов для осаждения некоторых трехкомпонентных сплавов можно найти в [117-121].

Получаемые при этом покрытия могут содержать, наряду с никелем и фосфором, также молибдена и вольфрама до 20 %, олова до 12 %, рения до 50 %. В то же время содержание кобальта или меди может быть любым [122]. Содержание третьего компонента, как и следует ожидать, тем выше, чем больше его концентрация в растворе, а также зависит от концентрации гипофосфита: так, содержание меди в осадках Ni-Cu-P значительно снижается при повышении концентрации гипофосфита [123].

Интересно, что кобальт- и молибденсодержащие покрытия имеют пониженную твердость, которая несколько возрастает после термической обработки при 300–400 °C [124]. Все такие осадки имеют высокое электрическое сопротивление, а другие их свойства существенно отличаются от свойств чистого никеля, так и покрытий Ni-P.

Таким образом, введение третьего компонента дает значительные возможности модификации покрытий в различных требуемых направлениях.

Список литературы

1. *Brenner A., Riddell G.* // Res. Nat. US Bureau Stand. 1946, v. 37, p. 31, 1947, v. 39, p. 385.
2. *Minier C., Brenner A.* // Plating. 1957, v. 44. № 12, p. 1297.
3. *Горбунова К. М., Никифорова А. А.* // Ж. физической химии 1954, т. 28, № 5, с. 883.
4. *Gutzeit G., Ramirez E.* // Patent USA 2658842, 1953.
5. *Кельман Е., Я., Темкина Б. Я.* Химическое никелирование, Москва, ЦБТИ, 1960.
6. *Ваишялис А. Ю.* // Дис. ... докт. хим. наук, Вильно, 1982.
7. *Bosdorf L., Mueller K.* // Metalloberfkache, 1958, Bd. 12, № 5, p. 150.
8. *Kanani N.* Chemische Vernicklung. Eugen Leutze Verlag, Bad Saulgau, 2007, 778 S.
9. *Головчанская Р. Г.* // Дис. ... докт. хим. наук. Казань, 1997.
10. *Скопницев В. Д.* «Ресурсно- и энергосберегающие технологии автокаталитического осаждения покрытий на основе сплава никель – фосфор». Автореферат дисс. ... д.т.н., РХТУ им. Д. И. Менделеева, М., 2017.
11. *Wurtz A.* Compt. Rend. 1844, v. 18, p. 702.
12. *Ваишялис А. Ю. и др.* // В сборнике: Исследования в области электроосаждения металлов. Вильно, 1979, с. 217–222.
13. *Feldstein N., Amodio P.* // Plating, 1969, v. 56, № 11, p. 1246–1250.
14. *Лукомский Ю. Я., Гамбург Ю. Д.* Физико-химические основы электрохимии, Долгопрудный, 2010.
15. Справочник по электрохимии / под ред. Сухотина.
16. *Горбунова К. М., Никифорова А. А.* Физико-химические основы процесса химического никелирования. М.: Изд-во Академии наук СССР, 1960, 208 с.
17. *Gawrilow G. G.* Chemische (stromlose) Vernicklung. Eugen G. Leutze Verlag, Saulgau/Wurtt., 1974, 239 S.
18. *Brenner A.* // Metal Finishing, 1954, v 52, № 11, p. 68.
19. *Попова О. С., Горбунова К. М.* // Ж. физической химии, 1958, т. 32, с. 2020.
20. *Гамбург Ю. Д., Хоперия Т., Какутия Л.* // Отчет ИФХАН, 1968.
21. *Сутягина А. А., Горбунова К. М., Глазунов М. П.* // Докл. АН СССР, 1962, т. 147, № 5, с. 1133–1136.
22. *Сутягина А. А., Горбунова К. М., Глазунов М. П.* // Ж. физ. химии, 1963, т. 37, № 9, с. 2022–2025.
23. *Сутягина А. А., Горбунова К. М., Глазунов М. П.* // Ж. физ. химии, 1963, т. 37, № 10, с. 2214–2219.
24. *Ягминене А. В.* О включении фосфора и бора в никелевые покрытия, осаждаемые путем химического восстановления. // Дис. ... к.х.н., ИХХТ АН Лит. ССР, Вильнюс, 1984.
25. *Крутских В. М.* Механизм образования, структура и физико-механические свойства никель-бор покрытий, химически осажденных диметиламин-бораном // Дис. ... к.х.н., ИФХ РАН. М., 2002.
26. *Ивановская Т. В.* // Защита металлов, 1984. – Т. 20, № 1. – С.151–153.
27. *Paunovic M.* // Plating, 1968, v. 55, p. 1161.

28. Гамбург Ю. Д., Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов. М.: Бином, 2015, 438с.
29. Хоперия Т. Н. Химическое никелирование неметаллических материалов. М.: Metallургия, 1982, 144 с.
30. El-Mallach A et al. // Metal Finishing, 1981, v. 79, № 12, p. 65–69.
31. Holbrook K., Twist P. // Plating, 1969, v. 56, p. 523–526.
32. Gutzeit G. // Plating, 1959, v. 46, p. 1158–11640.
33. Вацкялис А. Ю., Ягминене А. В., Прокопчик А. Ю. // Исследования в области осаждения металлов: Материалы 16-й респ. конф. электрохимиков Лит. ССР. Вильно, 1978, с. 184–187.
34. Innes W. P., Kunces D. // J. Prod. Finishing, 1979, v. 33, № 11, p. 54–62.
35. Grunwald P. // Galvanotechnik 1983, Bd. 74, S. 1286–1290.
36. Wackernagel K. // Techn. Zeitschr. Pract. Metallarbeitung. 1966, Bd. 60, S. 507.
37. Jelinek N. W. Stromlose Metalabscheidung. In: Branchenfuhrer Galvanotechnik, G. Leutze Verlag, 2001.
38. Wiegand et al. // Metalloberflaeche, 1968, Bd. 22, S. 304–311.
39. Соловьева Г. В., Саранов Е. И., Калинин И. И. // Изв. ВУЗов, Химия и хим. технология, 1976, т. 19, №4, с. 67–91.
40. Вацкялис А. Ю., Климантавичюте Г. А. // ТР. АН Лит. ССР, 1976, т. Б5 (96), с. 15–23.
41. Entsheva M., Lirkov A. // Oberflaeche – Surface, 1977, Bd. 18, № 11, S. 293–296.
42. Minier C., Brenner A. // Plating, 1957, v. 44, № 12, p. 1297–1305.
43. Sallo J., Kivel J., Alberts F. // J. Electrochem. Soc. 1963, v. 110, № 8, p. 890–894.
44. Hsieh S. A. K., Chung N. F. // Product Finishing 1961, v. 14, p. 20–46.
45. Parker K. // Plating and surf. Finishing, 1987, v. 74, № 2, p. 60–65.
46. Capelle D. // Metalloberflaeche 1987, Bd. 41, № 6, S. 263–266.
47. Yan L. // Plating and surf. Finishing, 1997, v. 84, № 11, p. 77–81.
48. Kloos K., Wagner E., Broszeit E. // Z. Werkstofftechnik, 1980, № 11, S. 77–82.
49. Lukschandel J. // Metall 1980, Bd. 34, S. 425–426.
50. Peeken et al. // Antriebstechnik 1981, Bd. 20, S. 1–2.
51. Nishira M., Takano O. // Plating and surf. Finishing, 1994, v. 81, №3, p. 39–42.
52. Schmeling E. // Metalloberflaeche 1985, Bd. 39, S. 131–134.
53. Hadley J. S., Harland L. E. // Metal Finishing, 1987, v. 85, № 12, p. 51–53.
54. Xiang Y., Zhang J., Jin C. // Plating and surf. Finishing, 2001, № 2, p. 64–67.
55. Gavrilow G., Erinin Ch. // Galvanotechnik 1975, Bd. 66, S. 397–401.
56. Hubbel F. N. // Trans. Inst. Metal Finishing, 1978, v. 56, № 12, p. 65–69.
57. Hubbel F. N. // Plating and surf. Finishing, 1978, v. 65, № 12, p. 58–62.
58. Lin K., Lai P. // Plating and surf. Finishing, 1989, v. 76, № 1, p. 48–50.
59. Schutte A., Gray M. // Metalloberflaeche 1999, Bd. 53, № 1, S. 34–36.
60. Saifullin R. S. // Dispersionsschichten. VEB Verlag Technik, Berlin, 1978.
61. Metzger W., Ott R. // Metalloberflaeche 1977, Bd. 31, S. 404–408.
62. Changeng X., Zonggeng G., Lijun Z. // Plating and surf. Finishing, 1989, v. 75, № 10, p. 54–57.
63. Beier R. // Galvanotechnik 1989, Bd. 80, S. 424–428.
64. Buldwin C., Such T. // Trans. Inst. Metal Finishing, 1967, v. 46, № 2, p. 73–80.
65. Gutzeit G., Krieg A. // US Patent 2658841 (1953).
66. Pereira E. C., Wolyneec S. //Metal Finishing, 1993, № 4, p. 44–51.

67. *Riedel W.* Electroless Nickel Plating. ASM Int., Finishing Publications, 1991, 311 p.
68. *Садаков Г. А., Мусеев В. П., Горбунова К. М.* // Защита металлов, 1969, т. 5, № 6, с. 692–694.
69. *Cohen R., D'Amico I., West K.* // J. Electrochem. Soc. 1971, v. 118, № 8, p. 2042–2046.
70. *Mallory O. G., Parker K.* // Plating and surf. Finishing, 1994, v. 81, № 12, p. 55–58.
71. *Allen R., Vandersande J.* // Scripta Met., 1982, v.16, № 10, p. 1161–1164.
72. *Cortijo R. O., Schlesinger M.* // J. Electrochem. Soc. 1983, v. 130, № 2, p. 2341–2344.
73. *Мусеев В. П.* // Изв. АН СССР Сер. физ. наук, 1962, т. 26, № 3, с. 384–387.
74. *Викарчук А. А., Воленко А. П., Гамбург Ю. Д., Скиданенко В. И.* // Электрохимия, 2005, т. 41, № 9, с. 1120–1124.
75. *Izumi H., Sanada H., Condo G.* // Journ. Soc. Mater. Science Japan, 1977, v. 26, № 281, p. 164–171.
76. *Szasz A. et al.* // Non-crystal solids 1983, v. 57, № 2, p. 213–214.
77. *Tyan J., Toth L.* // J. Electronic Mat. 1974, v. 3, p. 791–794.
78. *Gould A., Boden P., Harris J.* // Surface Technology, 1981, v. 12, № 1, p. 93–102.
79. *Kreyer H., Gutmann R.* // Metalloberflaeche 1993, Bd. 47, S. 387–391.
80. *Younan M. M., Shoeib M., El-Enine A. A.* // Galvanotechnik, 2001, Bd. 92, № 6, S. 1531–1540.
81. *Safranek W. H.* The properties of electrodeposited metals and alloys, Orlando, 1986.
82. *Jackson B., Macary R. Shawhan G.* // Trans. Inst. Metal Finishing, 1990, v. 68, № 3, p. 75–77.
83. *Brenner A. et al.* // Res. National US bureau of Stand. 1955, № 1, p. 109.
84. *Parkinson R.* Properties and applications of electroless nickel // Nickel devel. Inst., Techn. Series, № 10081, 1997.
85. *Wiegand H., Schwitzgebel K.* // Metalloberflaeche 1967, Bd. 21, S. 1024–1038.
86. *Speckhardt H.* // Metall 1971, Bd. 25, S. 633–640.
87. *Matsuoka M., Hayashi T.* // Plating and Surf. Fin., 1981, v. 68, p. 66–69.
88. *Wiegand H., Heinke G., Schwitzgebel K.* // Metalloberflaeche 1968, Bd. 22, S. 1024–1038.
89. *Randin J. P. et al.* // J. Electrochem. Soc. 1967, v. 114, p. 442.
90. *Stallman K.* // Galvanotechnik 1984, Bd. 75, S. 1251–1260.
91. *Dunkan R. N.* // Plating and Surf. Fin., 1996, v. 83, p. 64–68.
92. *Вахидов Р. С.* Дис. ... докт. хим. наук. Уфа, 1976.
93. *Parker K.* // Plating and Surf. Fin., 1992, v. 79, № 3, p. 29–33.
94. *Kuhn A.* // Galvanotechnik 2003, № 5, S. 1176–1177.
95. *Gutzeit G., Mapp E. T.* // Corrosion Technology, 1956, № 3, p. 331–336.
96. *Simon H.* // Metalloberflaeche 1979, Bd. 33, № 9, S. 340–349.
97. *Гамбург Ю. Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-К, 1997, с. 361.
98. *Keil A., Berger B.* // Metalloberflaeche, 1956, Bd. 10, S. 356.
99. *Заяц А., Кублановская А. И.* // Укр. хим. журн., 1967, № 5, с. 518.
100. *Bogenschutz A. F. et al.* // Metalloberflaeche, 1980, Bd. 34, S. 187–194.
101. *Мусеев В. П., Полукаров М. Ю.* // Журн. Физической химии, 1964.

102. *Schwitzgebel K.* // *Metalloberflaeche* 1965, Bd. 18, S. 210–211.
103. *Parker K.* // *Plating and surf. Finishing*, 1981, v. 68, № 12, p. 71–77.
104. *Вишенков С. А.* Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. М.: Машиностроение, 1975, 312 с.
105. *Benninghoff H.* // *Technische Rundschau* 1974, Bd. 66, № 12, S. 21–23.
106. *Grahame A. H. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1965, v. 112, p. 404.
107. *Spencer L.* // *Metal Finishing*, 1975, v. 73, № 1, p. 38–44.
108. *Spencer L.* // *Metal Finishing*, 1974, v. 72, № 12, p. 58–64.
109. *Grahame A. H. et al.* // *J. Electrochem. Soc.* 1963, v. 109, p. 1200.
110. *Bartlett B. E. et al.* // *Plating*, 1969, v. 56, № 2, p. 168–171.
111. *Dunkan R. N.* // *Finishers Management*, 1981, v. 26, p. 5–26.
112. *Baudrand D. W.* // *Plating and Surf. Fin.* 1981, v. 68, p. 57–60].
113. *Feldstein N., Thomann T.* // *Plating and Surf. Finishing*, 1978, v. 65, № 1, p. 43–48.
114. *Otaka T.* // *J. Japan Soc. Heat Treatment*, 1980, v. 22, № 4, p. 233–238.
115. *Dunkan R.* // *Mater. Perform.* 1983, v. 22, p. 28–34.
116. *Lee S.-L., Liang H.-H.* // *Plating and Surf. Fin.* 1991, v. 78, № 9, p. 82–86.
117. *Lawless G. W., Fischer R. D.* // *Plating*, 1967, v. 54, p. 709.
118. *Мусеев В. П., Лурияцкас А. М.* // *Защита металлов*, 1970, т. 6, с. 186.
119. *Bielinski J., Skudralska E.* *Oberflaeche-Surface*, 1985, Bd. 26, S 76–82.
120. *Mendoza O. et al.* // *Plating and Surf. Fin.* 1992, v. 79, № 3, p. 51–56.
121. *Wang L. et al.* // *Plating and Surf. Fin.* 2001, v. 88, № 6, p. 92–95.
122. *Вахкялис А.* // *Galvanotechnik* 1996, Bd. 87, № 2 S. 412–417.
123. *Doss S. K., Michaelsen J. D.* // *Electroless nickel conference III*, 1983.
124. *Berger U.* // *Metalloberflaeche* 1999, Bd. 53, № 2, S. 34–35.

Ю.Д. Гамбург

**ХИМИЧЕСКОЕ НИКЕЛИРОВАНИЕ
(ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПУТЕМ
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ГИПОФОСФИТОМ)**

Подписано в печать 05.11.20. Формат 70 × 100/16.

Гарнитура Таймс. Уч.-изд. л. 4,6. Усл. печ. л. 6,71.

Тираж 300 экз.

Издатель – Российская академия наук

Публикуется в авторской редакции.

Корректura и верстка – ООО «ВИН».

www.winfirm.ru

Отпечатано в экспериментальной цифровой типографии РАН.

Издается по решению Научно-издательского совета
Российской академии наук (НИСО РАН) и распространяется бесплатно.