

УДК 544.6.018.47-039.6

Н. Б. Березин, Т. Н. Березина, Ж. В. Межевич,
К. А. Сагдеев

СТРУКТУРА И ПАЕМОСТЬ НИКЕЛЬ-ФОСФОРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Ключевые слова: никель-фосфорные электрохимические покрытия, импульсный электролиз, структура, паяемость.

В работе приведены данные по структуре и паяемости никель-фосфорных покрытий, полученных из различных электролитов импульсным электролизом.

Keywords: nickel - phosphorus electrochemical coverings, pulse electrolysis, structure, solderability.

Data on structure and solderability are provided in work nickel - the phosphoric coverings received from various electrolytes by pulse electrolysis.

Значительное внимание исследователей к объекту [1, 2], обусловлено разнообразием ценных функциональных свойств никель-фосфорных покрытий (твердость, износостойчивость, высокая коррозионная стойкость, аморфность структуры, паяемость, магнитные свойства и другие), а также рядом недостатков существующих технологий их получения. Известно значительное число работ в области получения никель-фосфорных покрытий электрохимическим [3,4] и химическим [5-7] способами.

В качестве донора фосфора при получении никель-фосфорных сплавов используются соединения фосфора (I) и (III), а именно фосфорноватистая или фосфористая кислоты, либо их растворимые соли (гипофосфиты, фосфиты).

Важнейшим фактором, обуславливающим те или иные свойства покрытий никель-фосфор, является содержание в них фосфора, которое в свою очередь, зависит от условий получения сплава. Установление взаимосвязи между различными факторами процесса получения таких покрытий их составом и свойствами явилось предметом многочисленных исследований.

Значительное внимание исследователей уделено структуре электроосажденных никель-фосфорных покрытий [8-10]. По данным [9], сплавы, содержащие до 6,4% фосфора, представляют собой пересыщенные твердые растворы с гранцентрированной кубической решеткой, а осадки с 9,2% фосфора являются аморфными.

В литературе нет данных о структуре никель-фосфорных покрытий, полученных из гипофосфитного электролита импульсным током. По данным [11, 12], покрытия никель-фосфор, полученные при оптимальных параметрах импульсного электролиза, характеризуются в несколько раз более высокой степенью аморфизации по сравнению с покрытиями, нанесенными в процессе электролиза постоянным током.

А.П. Любченко и М.В. Можаров [13], исследуя электроосаждение никель-фосфорных покрытий с применением радиоактивных изотопов, пришли к выводу, что фосфор выделяется на

электроде в результате восстановления его как из гипофосфита, так и ортофосфорной кислоты. Однако, как следует из экспериментальной части работы [13], при использовании одной ортофосфорной кислоты в электролите и плотности тока 10 А/дм² фосфора в покрытии не наблюдается. Установлено и отсутствие обменных процессов фосфора между гипофосфит- и ортофосфат-ионами.

Стремление исследователей создать более экологически чистую технологию, в основном базируется на совершенствовании известных электролитов, либо связанных с заменой токсичной фосфористой кислоты на гипофосфит натрия или с понижением концентрации, например, солей никеля в электролите. В этой связи, на наш взгляд, представляют значительный интерес электролиты, содержащие в качестве донора фосфора одну ортофосфорную кислоту. Однако, принимая во внимание работу [13], получение никель-фосфорных покрытий из таких растворов представляет достаточно сложную задачу. Решение данной задачи показано нами в работе [14].

Результаты и их обсуждение

Структура гальванических осадков, по мнению Н.Т.Кудрявцева [15], является одним из главных факторов, определяющих их химические, физические и механические свойства. Сказанное, в полной мере, можно отнести и к никель-фосфорным покрытиям [16]. Поэтому исследование структуры никель-фосфорных покрытий, полученных из исследуемых электролитов в условиях импульсного электролиза, представляет не только практический, но и теоретический интерес.

Изучение структуры проводили на осадках, полученных из электролитов, составы которых приведены в табл. 1.

Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2. Исследования проведены при участии д.т.н. В.А.Заблудовского, за что ему огромная благодарность. Размеры блоков мозаики и период решетки определяли по методикам, описанным в работах [17-19].

Дифрактограммы, представленные на рис.

1, свидетельствуют о том, что осадки никель-фосфор существенно отличаются по структуре от никелевого покрытия. При содержании 13,8% фосфора в сплаве дифрактограмма (рис. 1 в) имеет размытый "гало", свидетельствующий об аморфной структуре гальванического покрытия. Размеры блоков мозаики и периода решетки составляют 15...30 Å и 3,5007 Å, соответственно, тогда как для никелевых покрытий, полученных также в условиях импульсного электролиза, они имеют значения 700...750 Å и 3,5190 Å (табл. 2).

Таблица 1 - Состав электролитов для получения никель-фосфорных покрытий

Компоненты электролита	Концентрация, моль/л	
	1	2
Сульфат никеля	0,80	0,43
Гипофосфит натрия	0,30	-
Борная кислота	0,30	0,32
Фосфорная кислота	0,60	0,60
Хлорид натрия	0,34	-
Глицин	0,27	-
Д2	-	0,0014
pH	1,0	0,85
Температура, °C	70	70

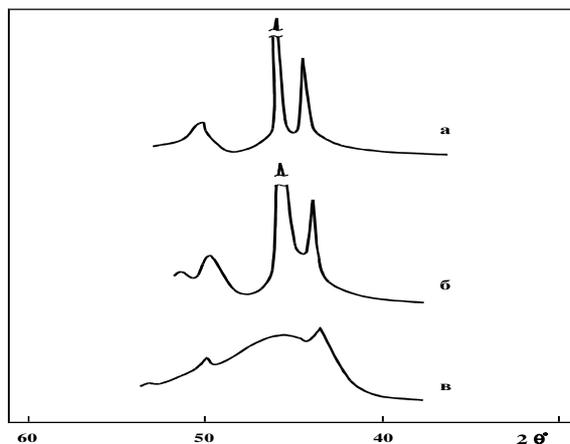


Рис. 1 - Дифрактограммы никелевого (а) и никель - фосфорных (б, в) покрытий. Содержание фосфора (% масс.): а - 0; б - 0,3; в - 13,8

Анализ никель-фосфорных покрытий, полученных из электролита 2 (состав в табл. 1) показал, что осадки с содержанием фосфора до 1 масс.% имеют неявнокристаллическую структуру. На дифрактограмме покрытий (рис. 1 б) наблюдается уширение линии, связанное с внедрением фосфора в кристаллическую решетку никеля. Так, для покрытий, содержащих 0,3 масс.% фосфора период решетки составляет 3,522 Å, размер блоков мозаики 120...140 Å (значения для эталона никеля 3,5238 Å и 2000 Å, соответственно (табл. 2). Таким образом, из приведенных данных

следует, что внедрение фосфора в кристаллическую решетку никеля характеризуется изменениями его периода решетки и размера блоков мозаики.

Таблица 2 - Период решетки, размер блоков мозаики никелевого и никель-фосфорных покрытий, полученных при использовании импульсного тока (длительность импульса -2 мс, скважность -1,1)

Электр олит	$j_{AM} \cdot 10^2$, А/м ²	Покрытие	Период решетки, Å	Размер блоков мозаики, Å
-	-	Эталон никеля	3,5238	2000
Состав №11, ГОСТ 9.305-84	20	Никель	3,5190	700...750
№ 2, табл. 1	50	Никель-фосфор, 0,3 масс.% фосфора	3,5220	120...140
№ 1, табл. 1	60	Никель-фосфор, 13,3 масс.% фосфора	3,5007	15...30

Как известно из [16], общим условием электрохимического получения аморфных сплавов является быстрый переход реагента из ионизированного в атомарное состояние, при котором атомы, образующиеся на катоде, не успевают перестроиться в кристаллическую решетку. Такое условие получения аморфных сплавов должно в большей степени проявляться при импульсном электролизе, чем при использовании постоянного тока. Это подтверждается и данными работ [11,12]. По данным, приведенным в [11, 17] импульсный ток способствует амортизации сплавов никель-фосфор, никель-молибден и никель-кобальт.

Мотивами исследования паяемости никель-фосфорных покрытий послужили отрывочные данные, изложенные в книге [20], свидетельствующие об улучшении паяемости покрытий с небольшим содержанием в них фосфора. Как уже отмечалось выше, покрытия с содержанием фосфора до 1 масс.% можно получить из электролита 2 (табл.1) с добавкой Д2 . С целью сравнения, в работе получены данные по паяемости никелевых и никель-фосфорных покрытий.

Определение паяемости покрытий проводили по их смачиваемости припоем П О С - 61 , согласно стандартной методики.

Смачиваемость покрытий определяли по истечение одних, десяти и пятидесяти суток , хранящихся в атмосфере воздуха, после их получения.

Как показали исследования наилучшей паяемостью обладают покрытия никель-фосфор, полученные из электролита с добавкой Д2. По

истечении первых суток полной смачиваемостью обладают покрытия с содержанием фосфора до 1 %.

Литература

1. Дахов В.Н., Цупак Т.Е., Коптева Н.И., Крищенко К.И., Гамбург Ю.Д. Электроосаждение никеля и сплава никель-фосфор из разбавленных ацетатных электролитов // Гальванотехника и обработка поверхности. - 1993. - Т.2, № 3. -С. 30-33.
2. Тагиров С.В., Кубасов В.Л., Захаров В.Б. Механизм процесса химического никелирования и получения износостойких Ni-P - покрытий // Гальванотехника и обработка поверхности. - 1992. - Т.1, № 5-6. -С. 37-40.
3. Zeller R.L. Landau U. Mechanical and chemical properties of periodic - reverse plated Ni - P amorphous floys // Plating and surface finish. - 1991. - V. 78, № 12. - С. 53-54, 57-60.
4. Lashmore D. S., Weinroth J.F. Pulsed electrodeposition of nickelporphorus metallic glas alloys // Plating and surface finishing. - 1982. - V. 69, № 8. - P. 72-76.
5. Никифорова А.А., Садаков Г.А. Рассмотрение механизма реакций, протекающих в процессе химического никелирования // Электрохимия. - 1967. - Т.3, № 10. -С. 1207-1210.
- 6.. Ивановская Т.В. О механизме реакции восстановления фосфора в процессе химического никелирования // Доклады АН СССР. - 1979. - Т.248, № 4. С. 906-907.
7. Горбунова К.М. Осаждение металлических покрытий химическим восстановлением // Журнал ВХО им. Д.И.Менделеева. - 1980. - Т.25, № 2. -С. 175-188.
8. Вахидов Р.С., Старченко А.А. К вопросу о слоистой структуре электролитических осадков // Изв. вузов. Химия и хим.технология. - 1969. - Т.12, № 1. - С. 59-61.
9. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Сканов Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. - 366 с.
9. Поветкин В.В., Устиновщиков Ю.И. Электронно-микроскопическое исследование структуры электролитических никель-фосфорных покрытий // Металлы. - 1985. - № 3. - С. 187-189.
10. Набережных В.П., Мороз Т.Т., Самойленко З.А., Пушенко Е.И. О структурной релаксации и кристаллизации аморфного сплава Ni₇₇P₂₃ // Металлы. - 1985. - № 3. - С. 97-101.
11. Основные принципы нанесения гальванических покрытий в условиях пропускания импульсного тока / ВЦП. - № С - 51907. - М.,1989. - 22с. - Пер. ст.: Оно I. из журн. Кидзоку хэмэн гидзюцу. -1988. - V.39, № 4. - P. 149 - 155.
12. Технология нанесения гальванических покрытий при наложении импульсного тока / ВЦП. - № Л-31352. - М., 1985. - Пер. ст.: Оно I. из журн. Дэнки кагаку оёби коё бицури кагаку. - 1984. - V. 52, №7. - P.445-451.
13. Любченко А.П., Можаров М.В. Применение радиоактивных изотопов к изучению свойств и механизма образования электролитических никель-фосфорных покрытий // Электрохимия. - 1970. - Т.6, № 1. - С. 9-15.
14. Березин Н.Б., Сагдеев К.А. Электрохимическое легирование никелевых покрытий фосфором.//Вестник Казанского технологического университета.- 2001.- №2. - С.69-73.
15. Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. - М.: Химия, 1979. - 352 с.
16. Поветкин В. В., Ковенский И. М. Структура электролитических покрытий. М.: Металлургия, 1989. - 136 с.
17. Бразгин И.А., Данилов В.Ф., Зезюлина Л.Ф. К методике прецизионного измерения параметра решетки // Заводская лаборатория. - 1971. - Т.37, № 9. - С. 1097-1098.
18. Лысак Л.И. Изучение внутризеренной мозаичной структуры металлов по ширине рентгеновских интерференционных линий // Вопросы физики металлов и металловедения. - Киев: Изд. АН УССР, 1954. - № 5. - С. 45-60.
19. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Сканов Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. М.: Металлургия, 1970. - 366 с.
20. Груев И.Д., Матвеев Н.И., Сергеева Н.Г. Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. - М.: Радио, 1988. - 303с.

© **Н. Б. Березин** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ, berezin@kstu.ru; **Т. Н. Березина** – асп. каф. аналитической химии, сертификации и менеджмента качества КНИТУ; **Ж. В. Межевич** – канд. хим. наук, доц. каф. технологии электрохимических производств КНИТУ; **К. А. Сагдеев** – канд. хим. наук., ст. препод. каф. общ. и орг. химии КГМУ.