

УДК 621.891.2

В.А. КУКАРЕКО, д-р физ.-мат. наук; Б. ГАНВАТИ, А.Г. КОНОНОВ

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск

СТРУКТУРА И ДЮРОМЕТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ Ni-P, ПОДВЕРГНУТЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМУ ОТЖИГУ

В работе исследовано структурное состояние и дюрометрические свойства электроосажденных Ni-P покрытий, подвергнутых низкотемпературному отжигу при 520 К. Показано, что низкотемпературный отжиг кристаллических Ni-P покрытий сопровождается существенным увеличением параметра кристаллической решетки твердого раствора фосфора в никеле и возрастанием твердости покрытий. Сделано заключение, что увеличение дюрометрических свойств и параметра кристаллической решетки Ni-P твердого раствора покрытий при отжиге связано с переходом атомов фосфора из позиций замещения в позиции внедрения, протекающим по диссоциативному механизму Франка-Тарнбалла.

Ключевые слова: Ni-P покрытия, низкотемпературный отжиг, параметр кристаллической решетки, твердость, диссоциативный механизм Франка-Тарнбалла

Интерес к электрохимическим и химическим покрытиям Ni-P вызван уникальным комплексом присущих этим материалам физико-химических и механических свойств. В частности, покрытия Ni-P характеризуются достаточно высокой твердостью, коррозионной стойкостью и износостойкостью [1, 2], а также хорошей электропроводностью, магнитными свойствами и способностью экранировать высокочастотные электромагнитные излучения [3, 4]. Кроме этого покрытия Ni-P обладают электрокаталитической активностью [5]. Вместе с тем особенности структурного состояния Ni-P покрытий, а также роль структуры в формировании дюрометрических и механических свойств покрытий до настоящего времени остаются предметом исследований. Так, в частности, известно, что твердость аморфных Ni-P покрытий может быть существенно повышена путем их термической обработки, которая приводит к образованию дисперсных кристаллов Ni и твердых частиц Ni₃P [6, 7]. Температурный интервал отжига электроосажденных сплавов Ni-P, приводящий к изменению их фазового состава, находится в диапазоне 350–450 °C [6, 7]. Вместе с тем в работе [8] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было показано, что в области низких температур (220–300 °C) у сплава Ni-2,3 масс.% P регистрируется появление экзотермического пика, что, однако, не сопровождается видимыми изменениями структуры и фазового состава покрытия. При повышенных концентрациях фосфора, обеспечивающих формирование аморфных структур, низкотемпературный пик не выявляется. Таким образом, данные работы [8] свидетельствуют о том, что в кристаллических Ni-P покрытиях при низкотемпературном отжиге протекают структурные превращения, сопровождающиеся экзотермическим эффектом. Механизм этого превращения и его влияние на физико-механические характеристики Ni-P покрытий не исследовано. В связи с этим целью настоящей работы являлось комплексное изучение структуры покрытий Ni-P с различным содержанием фосфора, а также исследование

влияния низкотемпературного отжига на структурное состояние и твердость покрытий.

Методика проведения исследований. Покрытия Ni-P были получены методом электрохимического осаждения из электролита никелирования с добавкой фосфористой кислоты. В качестве подложки использовали цилиндрические медные образцы (Ø10 мм, высота 7 мм). Осаждение Ni и Ni-P проводили в термостатируемой ячейке (60 ± 2 °C) при вертикальном колебании катода с частотой 30 мин⁻¹ и плотности катодного тока 3–6 А/дм². Содержание фосфора в покрытии Ni-P составляло 1,5; 2,8; 3,7; 5,5; 7,3; 9,0; 10,5; 12,0; 15,0 и 23,0 ат. % и определяли колориметрически по образованию фосфорнованадиевомолибденового комплекса с помощью фотоколориметра КФК-2. Толщина покрытий Ni и Ni-P составляла 25–30 мкм. Отжиг покрытий осуществляли в муфельной печи SNOL 7,2/1100 при 520 К с продолжительностью выдержек 0,5; 1,5; 3; 5; и 10 ч с последующим охлаждением на воздухе.

Структуру и фазовый состав покрытий изучали методом рентгеноструктурного анализа. Съемку рентгенограмм проводили на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном CoK_α излучении с использованием режима сканирования (шаг сканирования 0,1°, время набора импульсов на точку 10 с). Микротвердость покрытий измеряли на приборе DuraScan 20 при нагрузке 50 г (0,49 Н).

Результаты исследований. Результаты рентгенографических исследований показали, что никелевое покрытие (без фосфора) кристаллизуется с ГЦК кристаллической решеткой, имеющей параметр $a = 0,35235$ нм. Для покрытия характерна кубическая текстура с преимущественным расположением кристаллографических плоскостей {100} параллельно поверхности покрытия (рисунок 1 а). Физическое уширение рентгеновских дифракционных линий (рисунок 2) относительно невелико ($\beta_{222} = 6,5 \cdot 10^{-3}$ рад) и связано с углом рассеяния θ зависимостью $\beta \sim \sec \theta$, что свидетельствует о сравнительно низкой концентрации дефектов кристал-

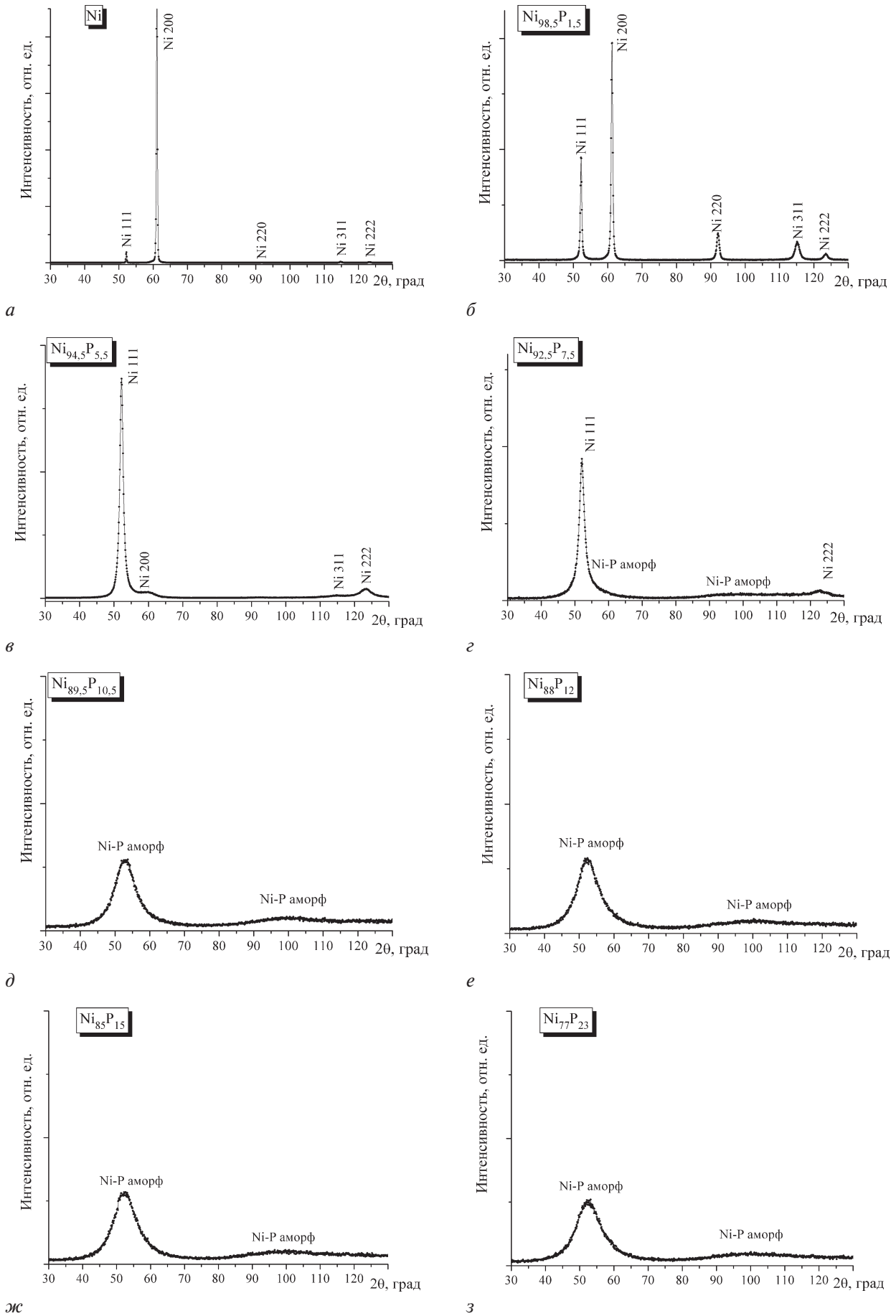


Рисунок 1 — Фрагменты рентгеновских дифрактограммы (CoKα) от покрытий Ni (а) и Ni-P с содержанием фосфора (ат. %): б — 1,5; в — 5,5; г — 7,5; д — 10,5; е — 12,0; ж — 15,0; з — 23,0

лической решетки в электроосажденном Ni. Микротвердость никелевого покрытия составляет 270 HV 0,05 (рисунок 3 а). Осаждение никеля с фосфором при концентрации $P = 1,5$ ат. % приводит к уменьшению параметра ГЦК кристаллической решетки до $a = 0,3520$ нм (см. рисунок 3 б). Твердость покрытия при этом возрастает до 580 HV 0,05, а физическое уширение дифракционной линии 222 увеличивается до $\beta_{222} = 28 \cdot 10^{-3}$ рад (см. рисунок 2). При этом $\beta \sim \text{tg}\theta$, что указывает на большое количество дефектов кристаллической решетки, присутствующих в осажденном покрытии. Уменьшение параметра решетки сплава свидетельствует о том, что атомы фосфора замещают атомы никеля в его кристаллической решетке с образованием твердого раствора фосфора в никеле. Текстура кристаллической структуры покрытия уменьшается (см. рисунок 1 б). При увеличении содержания фосфора в покрытии до 2,8 и 3,7 ат.% параметр кристаллической решетки матричной фазы сохраняется на уровне минимальных значений $a \approx 0,3520$ нм. Величина физического уширения дифракционных линий от покрытий при этом выходит на уровень $\beta_{222} = 39 \cdot 10^{-3}$ рад. Микротвердость покрытий составляет 580–600 HV 0,05. Покрытие с содержанием фосфора 5,5 ат.% сохраняет кристаллическую структуру и на рентгеновской дифрактограмме регистрируются дифракционные линии от матричного ГЦК твердого раствора (см. рисунок 1 в). Вместе с тем в области углов рассеяния, отвечающих положению линии 111, формируется интенсивный дифракционный максимум, а остальные дифракционные линии сильно размываются и их интенсивность существенно уменьшается (см. рисунок 1 в). Твердость покрытия выходит на уровень 670 HV 0,05. Параметр кристаллической решетки при этом заметно возрастает и составляет $a = 0,3525$ нм (рисунок 3 б). При содержании фосфора $P = 7,5$ и 9,0 ат.% на дифракционной картине от покрытия регистрируются только 2 дифракционные линии ГЦК матричной фазы 111 и 222 (см. рисунок 1 г, д). Кроме этого, в интервале углов рассеяния $2\theta = 90\text{--}110^\circ$ регистрируется суще-

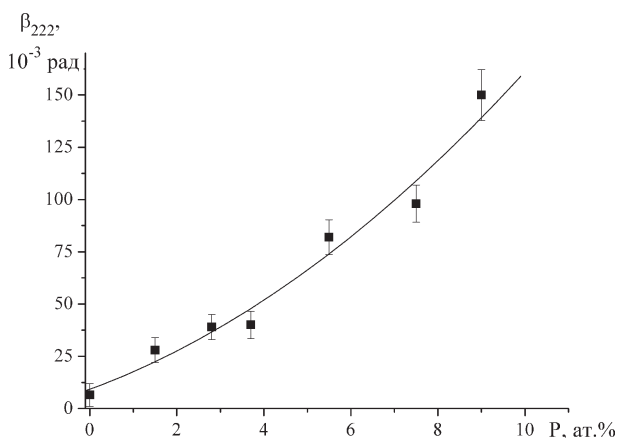


Рисунок 2 — Зависимость величины физического уширения дифракционной линии 222 покрытий Ni-P от содержания фосфора

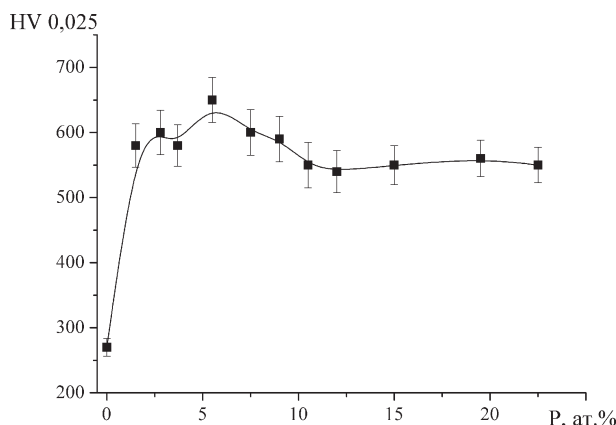


Рисунок 3 — Зависимость значений микротвердости (а) и параметра кристаллической решетки (б) покрытий Ni-P от содержания фосфора

ственное повышение фоновой интенсивности. Указанные особенности рентгеновской дифракционной картины свидетельствуют о формировании в покрытии смешанной аморфно-кристаллической структуры. Твердость аморфно-кристаллических покрытий находится на уровне ≈ 600 HV 0,05 (см. рисунок 3 а). Величина физического уширения дифракционных линий кристаллической фазы выходит на уровень максимальных значений ($\beta_{222} \sim 100 \cdot 10^{-3}$ рад). Параметр кристаллической решетки сплава при этом сильно возрастает и достигает уровня значений $a = 0,3530\text{--}0,3534$ нм (см. рисунок 3 б), что указывает на образование в сплаве твердого раствора фосфора в никеле с расположением атомов фосфора в позициях внедрения и замещения.

При концентрации фосфора в покрытиях, равной 10,5–23 ат. %, на рентгеновских дифракционных картинах регистрируются только размывтые максимумы-галло, характерные для дифракции от аморфных материалов (см. рисунок 1 е–з). Значения твердости сплавов Ni-P с аморфной структурой несколько понижаются и составляют 540–550 HV 0,05 (см. рисунок 3 а). Проведенные в работе оценки величины среднего межатомного расстояния R_1 для аморфных покрытий Ni-P свидетельствуют о том, что значения среднего межатомного расстояния составляют 0,249 нм.

Низкотемпературный отжиг никелевого покрытия (без фосфора) при температуре 520 К не приводит к существенным изменениям в значениях параметра кристаллической решетки покрытия (рисунок 4) и его микротвердости (рисунок 5). В случае низкотемпературного отжига Ni-P покрытий с различным содержанием фосфора в них не регистрируется образование новых фосфидных фаз, однако при этом обнаруживается значительное возрастание параметра кристаллической решетки матричного твердого раствора (см. рисунок 4) и увеличение твердости покрытий (см. рисунок 5). В частности, для покрытий $\text{Ni}_{98,5}\text{P}_{1,5}$ и $\text{Ni}_{97,2}\text{P}_{2,8}$ с содержанием фосфора 1,5 и 2,8 ат. % значения параметра решетки матричного твердого раствора на ранних стадиях отжига (0,5–1,5 ч) возрастают до уровня

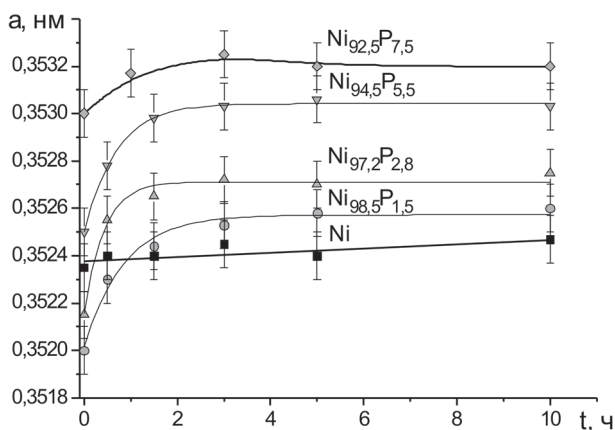


Рисунок 4 — Зависимость значений параметра кристаллической решетки Ni-P покрытий от продолжительности изотермического отжига при 520 К

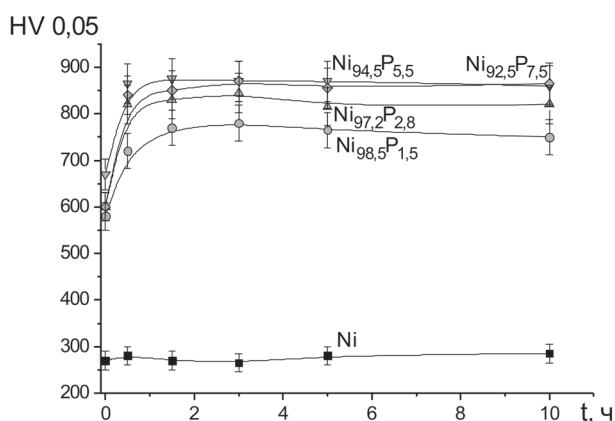


Рисунок 5 — Зависимость микротвердости Ni-P покрытий от продолжительности изотермического отжига при 520 К

значений, характерных для чистого никеля, а после более длительного отжига достигают значений, существенно превышающих параметр решетки чистого никеля (см. рисунок 4). Твердость покрытий $\text{Ni}_{98,5}\text{P}_{1,5}$ и $\text{Ni}_{97,2}\text{P}_{2,8}$ в результате низкотемпературного отжига при 520 К также существенно возрастает и достигает значений 780–850 HV 0,05 после отжига в течение 1,5–3 ч (см. рисунок 5). С увеличением продолжительности отжига твердость покрытий $\text{Ni}_{98,5}\text{P}_{1,5}$ и $\text{Ni}_{97,2}\text{P}_{2,8}$ несколько снижается. Никель-фосфорные покрытия $\text{Ni}_{94,5}\text{P}_{5,5}$ и $\text{Ni}_{92,5}\text{P}_{7,5}$ в исходном неотожженном состоянии имеют значения параметра кристаллической решетки, превышающие значение параметра решетки для чистого никеля. В процессе отжига таких Ni-P покрытий параметр кристаллической решетки твердого раствора фосфора в никеле возрастает и достигает уровня $a = 0,3530\text{--}0,3533$ нм. При этом необходимо отметить, что величина прироста значений параметра решетки при низкотемпературном отжиге Ni-P покрытий зависит от содержания в них фосфора и несколько уменьшается по мере возрастания концентрации P (см. рисунок 4). Значения твердости покрытий $\text{Ni}_{94,5}\text{P}_{5,5}$ и $\text{Ni}_{92,5}\text{P}_{7,5}$ на начальных стадиях отжига при 520 К возрастают до уровня 870–875 HV 0,05. При увеличении продолжи-

тельности отжига микротвердость покрытий несколько снижается (см. рисунок 5). Таким образом, можно констатировать, что низкотемпературный отжиг при 520 К кристаллических Ni-P покрытий, не приводя к выделению в них новых фаз, сопровождается существенным увеличением параметра кристаллической решетки твердого раствора фосфора в никеле и возрастанием твердости покрытий. При этом с увеличением продолжительности отжига величина твердости покрытий несколько снижается.

Для понимания природы установленных закономерностей поведения Ni-P покрытий в процессе низкотемпературного отжига необходимо принимать во внимание, что твердый раствор фосфора в никеле, образующийся при электроосаждении Ni-P покрытий, является метастабильной фазой. При этом в случае относительно малых концентраций фосфора ($\leq 3,7$ ат. %) его атомы занимают в никелевой ГЦК кристаллической решетке позиции замещения, что приводит к снижению параметра кристаллической решетки твердого раствора. В случае осаждения покрытий с более высокой концентрацией фосфора (3,7–9,0 ат. %) его атомы занимают в ГЦК кристаллической решетке как позиции замещения, так и позиции внедрения, что сопровождается значительным увеличением параметра решетки твердого раствора. Кроме этого в покрытиях с увеличением содержания фосфора резко возрастает концентрация дефектов кристаллической решетки и при содержаниях фосфора 7,5–9,0 ат. % регистрируется образование аморфно-кристаллической структуры. Анализируя совокупность полученных данных можно прийти к заключению, что существенный прирост значений параметра кристаллической решетки и увеличение твердости покрытий при низкотемпературном отжиге можно объяснить за счет перехода атомов фосфора из позиций замещения в позиции внедрения. Протекание указанного процесса может происходить по механизму квазихимической реакции диссоциации узельного атома примеси A_s на междузельный атом примеси A_i и вакансию V по типу $A_s \leftrightarrow A_i + V$ [9, 10]. Механизм диссоциации узельных атомов примеси впервые был предложен Франком и Тарнбаллом в работе [11] для описания диффузии Cu в Ge. Модель реакции диссоциации в настоящее время часто используется для описания процессов диффузии в полупроводниковых материалах для т. н. гибридных твердых растворов, в которых атомы примесей (Cu, Au, Pt, Zn, Ni) располагаются в кристаллической решетке растворителя (Si, Ge) одновременно, как в позициях замещения, так и в позициях внедрения [9–12]. Термодинамической движущей силой процесса может выступать образование ковалентных связей между атомами фосфора и никеля. В пользу этого свидетельствует наличие экзотермического пика на кривой ДСК в области температур 220–300 °С, обнаруженного для сплавов Ni-P [8].

Реализация при низкотемпературном отжиге Ni-P покрытий процесса перехода атомов фосфора из

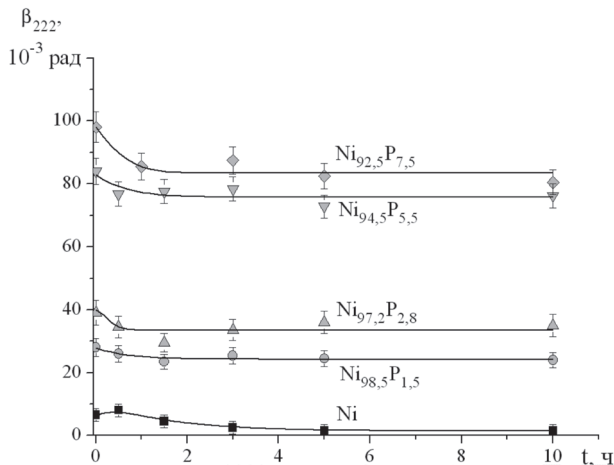


Рисунок 6 — Зависимость величины физического уширения дифракционной линии 222 Ni-P покрытий от продолжительности низкотемпературного отжига при 520 К

позиций замещения в позиции внедрения приведет к образованию centrosymmetric полей атомных смещений в окрестностях межузельных атомов фосфора и возрастанию параметра кристаллической решетки твердого раствора фосфора в никеле, а также увеличению его дюротметрических свойств. При этом величина твердости покрытий будет определяться суммой вкладов от твердорастворного упрочнения, связанного с межузельными атомами фосфора, а также от дислокационного упрочнения, обусловленного линейными дефектами кристаллической решетки и от зернограницного упрочнения, связанного с размером кристаллитов, формирующихся при осаждении покрытий [13]. Некоторое снижение микротвердости покрытий после длительного отжига при 520 К вызвано снижением плотности линейных дефектов кристаллической структуры при отжиге. В качестве подтверждения указанному заключению могут служить данные по кинетике снижения величины физического уширения дифракционной линии 222 матричного твердого раствора при низкотемпературном отжиге Ni-P покрытий (рисунок 6). Из графика, приведенного на рисунке 6 можно видеть, что величина β_{222} быстро снижается на начальной стадии отжига и затем скорость снижения физического уширения замедляется.

Заключение. Исследованы структура и дюротметрические свойства электроосажденных Ni-P покрытий с различным содержанием фосфора в исходном состоянии, а также после низкотемпе-

ратурного отжига при 520 К. Показано, что отжиг кристаллических Ni-P покрытий сопровождается существенным увеличением параметра кристаллической решетки твердого раствора фосфора в никеле и возрастанием твердости покрытий.

Сделано заключение, что увеличение твердости и параметра кристаллической решетки Ni-P твердого раствора покрытий при низкотемпературном отжиге связано с переходом атомов фосфора из позиций замещения в позиции внедрения, протекающим по диссоциативному механизму Франка-Тарнбалла.

Авторы выражают признательность Л.С. Цыбульской и С.С. Перевозникову за предоставленные для исследования образцы.

Список литературы

1. Chang, M.K. Fabrication of magnetic nickel—tungsten—phosphorus particles by electroless deposition / M.K. Chang, C.H. Chen, B.H. Chen // *J. Magn. Magn. Mater.* — 2006. — Vol. 305. — P. 342.
2. Suzuki, K. Amorphous metals / K. Suzuki, H. Fujimori, K. Hasim. — Moscow: Metallurgy, 1987. — P. 328.
3. Masui, K. Heat-Induced Structural Changes in Electrodeposited Ni-P Alloys [Electronic resource] / K. Masui, S. Maruno, T. Yamada. — Mode of access: www.jim.or.jp/journal/j/pdf3/41/11/1130.pdf.
4. Yuan, X. Structure and mechanical properties of Ni—P electrodeposited coatings / X. Yuan, D. Sun, H. Yu, H. Meng // *Applied Surface Science.* — 2009. — Vol. 255, № 6. — Pp. 3613–3617.
5. Paseka, I. Influence of hydrogen absorption in amorphous Ni-P electrodes on double layer capacitance and charge transfer coefficient of hydrogen evolution reaction Original / I. Paseka // *Electrochim. Acta.* — 1999. — Vol. 44, № 25. — Pp. 4551–4558.
6. Keong, K.G. Hardness evolution of electroless nickel-phosphorus deposits with thermal processing // K.G. Keong, W. Sha, S. Malinov // *Surf. Coat. Technol.* — 2003. — Vol. 168. — Pp. 263–274.
7. Wang, L.P. Corrosion resistance and lubricated sliding wear behaviour of novel Ni—P graded alloys as an alternative to hard Cr deposits / L.P. Wang, Y. Gao, T. Xu, Q.J. Xue // *Appl. Surf. Sci.* — 2006. — Vol. 252. — Pp. 7361–7372.
8. Yu, H.S. A comparative study on the crystallization behavior of electroless Ni-P and Ni-Cu-P deposits / H.S. Yu, S.F. Luo, Y.R. Wang // *Surf. Coat. Technol.* — 2001. — Vol. 148. — Pp. 143–148.
9. Wilcox, W.R. Mechanism of Gold Diffusion into Silicon / W.R. Wilcox, T.J. La Chapelle // *J. Appl. Phys.* — 1964. — Vol. 35. — Pp. 240–246.
10. Kitagawa, H. Diffusion Mechanism of Nickel and Point Defects in Silicon / H. Kitagawa, H. Hashimoto, M. Yushida // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1982. — Vol. 21. — Pp. 276–280.
11. Frank, F.C. Mechanism of Diffusion of Copper in Germanium / F.C. Frank, D. Turnbull // *Phys. Rev.* — 1956. — Vol. 104. — Pp. 617–618.
12. Mehrer, H. Diffusion in Solids / H. Mehrer. — Springer, 2007. — P. 651.
13. Kozlov, E.V. Internal fields and other contribution to flow stress / E.V. Kozlov, N.A. Koneva // *Mat. Sci. Eng.* — 1997. — A 234–236. — Pp. 982–985.

Kukareko V.A., Ghanavati B., Kononov A.G.

Structure and microhardness of Ni-P coatings subjected to the low temperature annealing

The structure and microhardness of electrodeposited Ni-P coatings subjected to low temperature annealing at 520 K have been investigated. It is shown that the low-temperature annealing of crystalline Ni-P coatings is accompanied by a significant increase in the lattice parameter of the solid solution of phosphorus in nickel as well as the increase in microhardness of the coatings. It is concluded that the increase of microhardness and lattice parameter of Ni-P solid solution during annealing occurs due to the transition of the phosphorus atoms from the substitution positions to the interstitial positions processed by the dissociative Frank and Turnbull mechanism.

Keywords: Ni-P coating, low-temperature annealing, crystal lattice parameter, microhardness, dissociative Frank-Turnbull mechanism

Поступила в редакцию 27.06.2014.