

УДК 621.357.7

## **Некоторые физико-химические свойства сплава никель-фосфор, электроосажденного из сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита**

**Петрушова О.Ю., Цупак Т.Е., Крутских В.М.,  
Жуликов В.В., Горюнов Г.Е.**

**Ключевые слова:** покрытия никель-фосфор, микротвердость, электроосаждение

Рассмотрены причины увеличения микротвёрдости никеля при легировании его фосфором. Содержание фосфора и водорода в сплаве никель-фосфор от катодной плотности тока осаждения имеют сходный характер (рис. 1, кр.1; 2). Микротвёрдость сплава до термообработки находится в пределах 5,5-6,2 ГПа и увеличивается после термообработки в вакууме до 6,9-7,8 ГПа. Авторы связывают это с перераспределением атомов в решетке твердого раствора фосфора в никеле и образованием фаз фосфидов  $Ni_3P$  и  $Ni_5P_2$ , что подтверждено данными рентгеноструктурного анализа (рис. 3, 4).

## **Some physico-chemical Characteristics of Nickel-phosphorous Alloys Deposited from Sulfate-glycinate-chloride Baths**

**Petrushova O.Yu., Tsupak T.E., Krutskih V.M.,  
Zhulikov V.V., Goryunov G.K.**

**Key words:** coatings of nickel-phosphorous, microhardness, electrodeposition.

Nickel-phosphorous coatings with phosphorous content 1,7-4,7 wt.% were tested for hydrogen content (as plated) (Fig.1), microhardness (Fig.2) both before and after heat treatment at 400°C in vacuum and for deposits structure (Figs. 3,4). Hydrogen was found to escape from the coatings within one day and deposits hardness is increased after heat treatment from 5,5-6,2 GPa to 6,9-7,8 GPa.

Никель, легированный фосфором характеризуется свойствами, которые существенно отличают его от электроосаждённого никеля. В работах [1-6] показано, что микротвёрдость свежееосаждённых покрытий сплава никель-фосфор выше, чем у никелевых покрытий, электроосаждённых из электролитов аналогичного состава. После термообработки наблюдается повышение микротвёрдости покрытий сплава, при этом важное значение имеет температура и время термообработки. Согласно литературным данным [1] рекомендуемый режим термообработки – при 400°C в течение 1 часа.

В наших работах по электроосаждению сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего аминокислоту, установлена аналогичная зависимость увеличения микротвёрдости никеля при легировании его фосфором, особенно после термообработки. Изменение физических характеристик сплава никель-фосфор предположительно связано с изменением химического и фазового состава сплава [7].

Целью работы являлось выяснение причин повышения микротвердости сплава никель-фос-

фор по сравнению с никелем и влияние термообработки на свойства сплава.

### Методики исследования

Покрyтия Ni-P сплавов на медной основе марки М-1 получали из разбавленного сульфатно-глицинатно-хлоридного электролита с концентрацией по никелю – 0,5 М, хлорид-иону – 0,1 М; аминокислотной кислоте – 0,2 М и гипофосфиту натрия – 0,05 М. В электролит вводили добавки лаурилсульфата натрия – 0,1 г/л и сахарина – 2 г/л. Сплав осаждали при плотностях тока 2 – 10 А/дм<sup>2</sup>. Температуру раствора во время электролиза поддерживали 50±1 °С, рН электролита 2,3±0,05.

Содержание фосфора в сплаве Ni-P (толщина сплава 10мкм) определяли фотометрическим методом с построением градуировочного графика на фотоколориметре «Экотест 2020».

Степень наводороживания медной основы и осадков сплава Ni-P, осажденных из сульфатно-хлоридного электролита с аминокислотной кислотой, исследована термическим вакуумно-десорбционным методом при 400°С. Степень наводороживания медной основы составляла 4,7·10<sup>-4</sup> см<sup>3</sup>/г.

Микротвёрдость определяли до и после термообработки на микротвёрдомере по Виккерсу «HVS-1000» при нагрузке 100г (толщина сплава 24

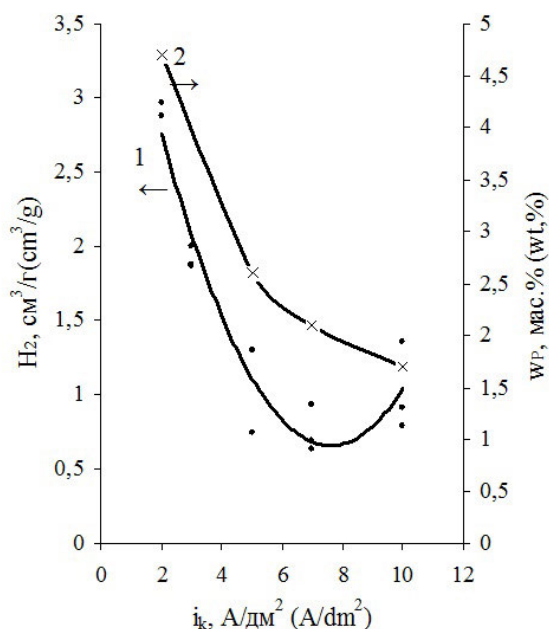


Рис. 1. Зависимость содержания водорода (кр.1) и фосфора (кр.2) в покрытии сплавом Ni-P ( $\delta=24\text{мкм}$ ) от катодной плотности тока электроосаждения

Fig.1. Effect of cathode current density on hydrogen content (cm<sup>3</sup>/g, curve 1) and phosphorous content (wt.%, curve 2) in the coating

мкм). Термообработку покрытий сплава Ni-P проводили в вакууме (1,3·10<sup>-3</sup> Па) при 400°С в течение 1ч.

Рентгенофазовый анализ сплавов Ni-P проводили на дифрактометре STOE STADI P\*. Съёмку выполняли на медном излучении Cu Ka с изогнутым германиевым монохроматором (Ge (111)) на первичном излучении, угловой интервал съёмки от 30 до 100°, в качестве детектора использовался линейный позиционно чувствительный детектор (PSD). Съёмка рентгенограмм производилась в геометрии «на рассеяние» при комнатной температуре.

Для сплавов, полученных после электроосаждения, определяли размеры кристаллитов по уширению рефлексов Ni (111) по методу Селякова-Шерера:

$$D = \lambda / \beta hkl(2\Theta) \cdot \cos\Theta,$$

где: D – размер кристаллитов в направлении перпендикулярном плоскостям (hkl),  $\lambda$  – длина волны излучения,  $\Theta$  – дифракционный угол (град.),  $\beta$  – ширина дифракционной линии на полувысоте (выраженная в радианах). Сплав Ni-P толщиной 24 мкм осаждали на основу из меди.

### Результаты исследования

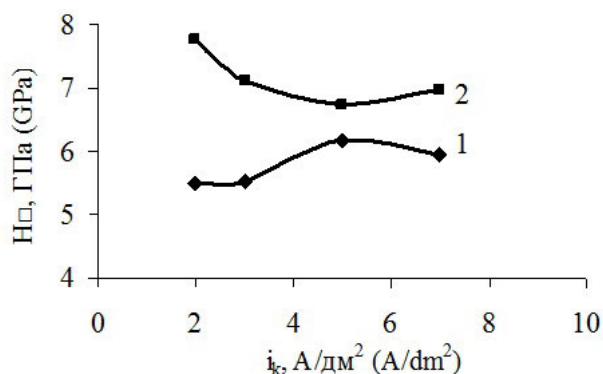
Существенное влияние на степень наводороживания сплава оказывает катодная плотность тока его получения  $i_k$  (рис. 1).

С увеличением  $i_k$  от 2 до 10 А/дм<sup>2</sup> содержание водорода в свежесосажденных покрытиях проходит через минимум при 7 А/дм<sup>2</sup>. Аналогичная зависимость приведена в [8] для электроосажденного никеля. При введении органических добавок лаурилсульфата натрия и сахарина в электролит содержание водорода в покрытии значительно снижается с 13,9 до 3–3,5 см<sup>3</sup>/г ( $\delta = 10$  мкм). При хранении на воздухе водород улетучивается из всех исследованных покрытий. Так количество H<sub>2</sub>, включенного в Ni-P покрытие (7 А/дм<sup>2</sup>,  $\delta = 10$  мкм), за месяц снизилось в 10 раз. Зависимости содержания фосфора в покрытии (рис.1, кр.2) и количества включенного водорода (рис.1, кр.1) от  $i_k$  имеют сходный характер.

Микротвёрдость свежесосажденного сплава никель-фосфор находится в интервале 5,5–6,2 ГПа (рис. 2, кр.1). После термообработки в вакууме она увеличивается до 6,9–7,8 ГПа (рис. 2, кр.2). Зависимость  $H_v$  от  $i_k$  и термообработки можно объяснить результатами рентгеноструктурного анализа (рис. 3 и 4).

Установлено, что свежесосажденные сплавы, полученные при плотностях тока 2 и 3 А/дм<sup>2</sup> с содержанием фосфора 4,7 и 4,0 мас. %, рентгеноаморфны и характеризуются наличием широкого гало в

\* Рентгеноструктурный анализ выполнен в Центре коллективного пользования физического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова



**Рис. 2.** Зависимость микротвёрдости осадков сплава Ni-P от катодной плотности тока их осаждения: 1 – без термообработки; 2 – после термообработки в вакууме при 400°C в течение 1ч

**Fig.2.** Effect of current density on microhardness of coatings prior to (1) and after (2) vacuum heat treatment (1 hr, 400°C) области 2 $\Theta$  равным 37–52° (рис. 3). Это свидетельствует об образовании пересыщенного твёрдого раствора фосфора в никеле. Сплавы, полученные при плотностях тока 5, 7 и 10 А/дм<sup>2</sup> (2,6; 2,1; 1,7 мас. % P) характеризуются как мелкокристаллические с сильно текстурированной линией Ni (111). А у сплава полученного при большей плотности тока 10 А/дм<sup>2</sup> (1,7 мас. % P) фиксируются линии Ni (111) и (200). Для сплавов, полученных при 5, 7 и 10 А/дм<sup>2</sup> размеры кристаллитов соответствуют 8–10 нм.

Сплавы Ni-P, полученные при плотности тока 2 и 3 А/дм<sup>2</sup>, являясь рентгеноаморфными, характеризуются микротвёрдостью 5,5–5,6 ГПа. Сплавы мелкокристаллические ( $i_k$  5 и 7, 10 А/дм<sup>2</sup>)

имеют более высокую микротвёрдость 6,0–6,2 ГПа (рис. 2, кр.1).

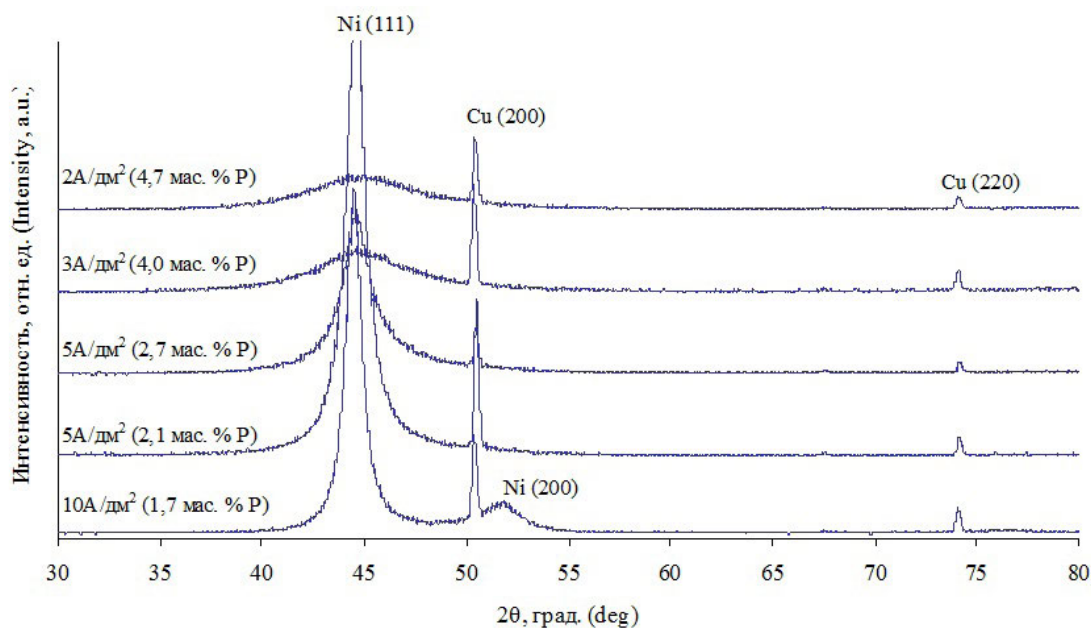
После термообработки в вакууме Ni-P сплавов происходит перераспределение атомов в решетке твёрдого раствора, связанного с движением вакансий. Происходит распад твёрдого раствора с образованием фаз фосфидов Ni<sub>3</sub>P и Ni<sub>5</sub>P<sub>2</sub> [9, 10]. На всех рентгенограммах проявляются линии металлического никеля Ni (111) и (200).

Одновременное присутствие в составе сплава фазы никеля и более твёрдых фаз фосфидов никеля по данным [2] приводит к увеличению микротвёрдости сплава. Кроме того по сравнению со свежесозаждёнными сплавами размеры ОКР возрастают на порядок и соответствуют 80 – 100 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части государственного задания.

### Литература References

1. Цупак Т. Е., Пенович А. Е., Ключков Б. Я. Электроосаждение покрытий сплавом никель-фосфор из ацетатно-хлоридных растворов. Теория и практика электроосаждения металлов и сплавов: Сб. Пенза, ПДНТП 1984, С.63–65. Tsupak T.E., Penovich A.E., Kluchkov B.Ya. Electrodeposition of Ni-P coatings from acetate-chloride baths. Theory and practice of the electrodeposition of metals and alloys. Proc. Penza, 1984, P.63-65.



**Рис. 3.** Рентгенограммы свежесозаждённых Ni-P сплавов  
**Fig.3.** X-Ray diagrams of Ni-P alloys as plated

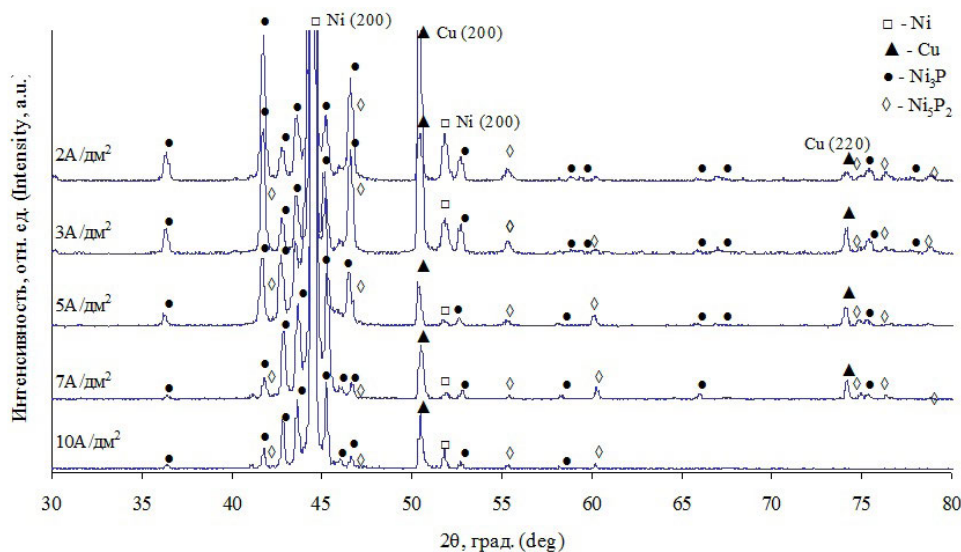


Рис. 4. Рентгенограммы сплавов Ni-P после термообработки 400 °С, 1 ч, вакуум.  
Fig.4. X-Ray diagrams of Ni-P alloys after vacuum heat treatment (1 hr, 400°C)

2. Пеневич А. Е., Цупак Т. Е., Ключков Б. Я. Износостойкость и микротвердость электрохимического сплава никель-фосфор, полученного из ацетатно-хлоридного электролита. Автомобильное производство: Сб. М., НИИавтопром, 1984, №7. С.14–15.  
Penovich A.E., Tsupak T.E., Kluchkov B.Ya. Wear-resistance and microhardness of Ni-P-alloy deposited from acetate-chloride bath. Automobile Production. Proc. M., 1984, №7, P.14-15.

3. Юй Фэй, Опекунова В. М., Загарина В. В., Сударкина И. А., Цупак Т. Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего янтарную кислоту. Успехи в химии и хим. технол. Тез. докл. XV Междун. конф. молодых ученых. Т.XV, №5. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2001. С.57.  
Yu Fey, Opekunova V.M., Zagarina V.V., Sudarkina I.A., Tsupak T.E. Electrodeposition of Ni-P alloy from sulfate-chloride bath containing succinic acid. Proc., Mendeleev University, 2001, V.XV, №5, P.57.

4. Цупак Т. Е., Юй Фэй, Сударкина И. А. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-хлоридного электролита, содержащего янтарную кислоту. Гальванотехника, обработка поверхности и экология – 2002: Сб. докл. ежегодн. Всерос. научно-практич. конф. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева. 2002. С.140.  
Tsupak T.E., Yu Fey, Sudarkina I.A. Electrodeposition of Nickel-Phosphor Alloy from Sulfate-Chloride Bath Containing Tartaric Acid. Pros. Of Conf. "Electroplating, Surface Treatment, Environment. M. 2002. P.140.

5. Орлова А.А., Цупак Т.Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-малонатно-хлоридных электролитов. Гальванотехника и обработка поверхности, 2013. – Т. XXI, №3. – С. 40–44.  
Orlova A.A., Tsupak T.E. Electrodeposition of nickel-phosphorous alloy from sulfate-malonic-chloride bath. Electroplating and Surface Treatment. 2013, V.XXI, №3, P. 44-46.

6. Орлова А. А., Цупак Т. Е. Сравнительная характеристика свойств электролитов с дикарбоновыми кислотами и покрытий сплавом никель-фосфор, полученных из них. Специализированная экспозиция и конференция «Покрытия и обработка поверхности. Последние достижения в технологиях, экологии и оборудовании»: сб. науч. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – С.51–52.  
Orlova A.A., Tsupak T.E. Comparative characteristics of Ni-P coatings and baths containing dicarboxylic acids. Proc., Mendeleev University, M., 2014. P.51-52.

7. Петрушова О. Ю., Цупак Т. Е. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов. Гальванотехника и обработка поверхности, 2014. Т. XXII, №1. С.16–23.  
Petrushova O.Yu., Tsupak T.Ye. Electrodeposition of Ni-P Alloy from Sulfate-glycin-chloride Baths. Electroplating and Surface Treatment. 2014, V.XXII, №1, P. 16-23.

8. Садаков Г. А. Технология гальванопластики. М: Машиностроение, 1979. С. 74.

Sadakov G.A. Technology of electroforming. M., Machinobuilding, 1979. P.74.

9. International center for diffraction data PDF – 2 / Realise 2005 RDB.

10. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. изд.2-е. М.: Металлургия, 1970. 367 с.

Gorelik S.S., Rastorguev L.N., Skakov Yu.A. X-Ray and electron-microscopy analysis. 2nd Ed., Metallurgy. 1970, 367 p.

#### **Сведения об авторах**

**Петрушова Ольга Юрьевна**, аспирант, кафедра ТЭП, РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д.9.

**Цупак Татьяна Евгеньевна**, д.т.н., проф., E-mail: tsupak@mail.ru; тел. (499)978-59-90

**Крутских Вячеслав Михайлович**, к.х.н, старший научный сотрудник, лаборатория строения поверхностных слоев, Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский просп.,31; E-mail: krut\_ipc@bk.ru

**Жуликов Владимир Владимирович**, аспирант; E-mail: mrvladimirzh@list.ru

**Горюнов Геннадий Евгеньевич**, кан. физ.-мат. наук, доцент, МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991, Москва, Ленинские горы, E-mail: gge@plms.ru

#### **Information about authors**

**Petrushova O.Yu.**, post graduate student, Electrochemical Eng. Dept., Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047, Moscow, Miusskaya sgu. 9

**Tsupak T.E.**, Prof., Dr.Sci., E-mail: tsupak@mail.ru; tel. (499)978-59-90

**Krutskikh V M.**, Cand. Sci., Frumkin institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, 31 Leninsky prospect 117915 Moscow Russia, E-mail: krut\_ipc@bk.ru

**Zhulikov V.V.**, post graduate student, E-mail: mrvladimirzh@list.ru

**Goryunov G.E.**, Cand.Sci., M. V. Lomonosov Moscow State University, E-mail: gge@plms.ru