

УДК 621.793.3

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

Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ<sup>1)</sup>, С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ<sup>1)</sup>, В. С. ШЕНДЮКОВ<sup>1)</sup>

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

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

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

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

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

L. S. TSYBUL'SKAYA<sup>a</sup>, S. S. PEREVOZNIKOV<sup>a</sup>, V. S. SHENDYUKOV<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Lieninhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

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

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

### Образец цитирования:

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

### For citation:

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

### Авторы:

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

**Сергей Сергеевич Перевозников** – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

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

### Authors:

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

[tsybul@bsu.by](mailto:tsybul@bsu.by)

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

[perevoznikovs@yandex.ru](mailto:perevoznikovs@yandex.ru)

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

[schendi@mail.ru](mailto:schendi@mail.ru)

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

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

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

## Введение

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

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

## Методика эксперимента

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

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

### Результаты эксперимента и их обсуждение

Малонатно-глицинатный раствор никелирования был выбран в качестве объекта исследования в связи с тем, что он обеспечивает высокую скорость осаждения покрытия никель–фосфор–медь при достаточно низкой температуре (85 °С), не критичен к плотности загрузки (от 1 до 5 дм<sup>2</sup>/л), стабилен при хранении и эксплуатации [5]. Осаждаемое покрытие имеет декоративный внешний вид: плотное, равномерное, полублестящее. Согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, покрытие содержит (7,3 ± 0,1) вес. % фосфора, (0,8 ± 0,1) вес. % меди, остальное – никель.

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

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

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

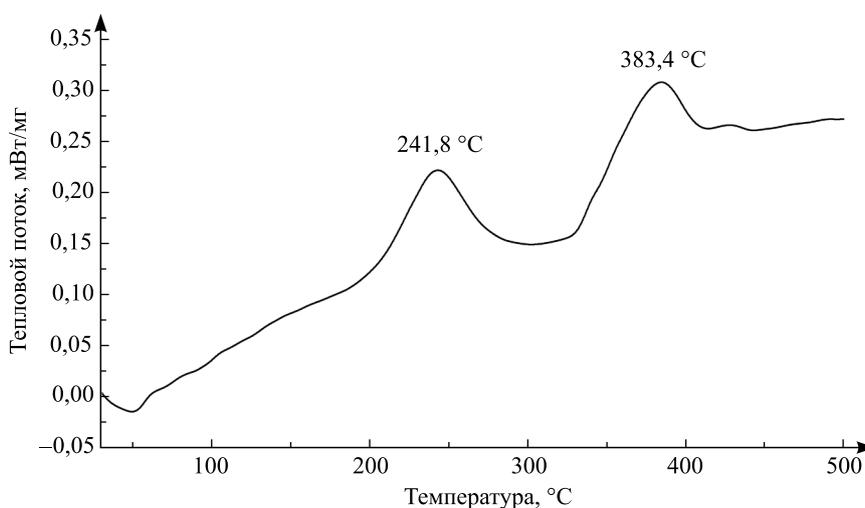


Рис. 1. Кривая дифференциальной сканирующей калориметрии для покрытия Ni–P

Fig. 1. DSC curve of the Ni–P coating

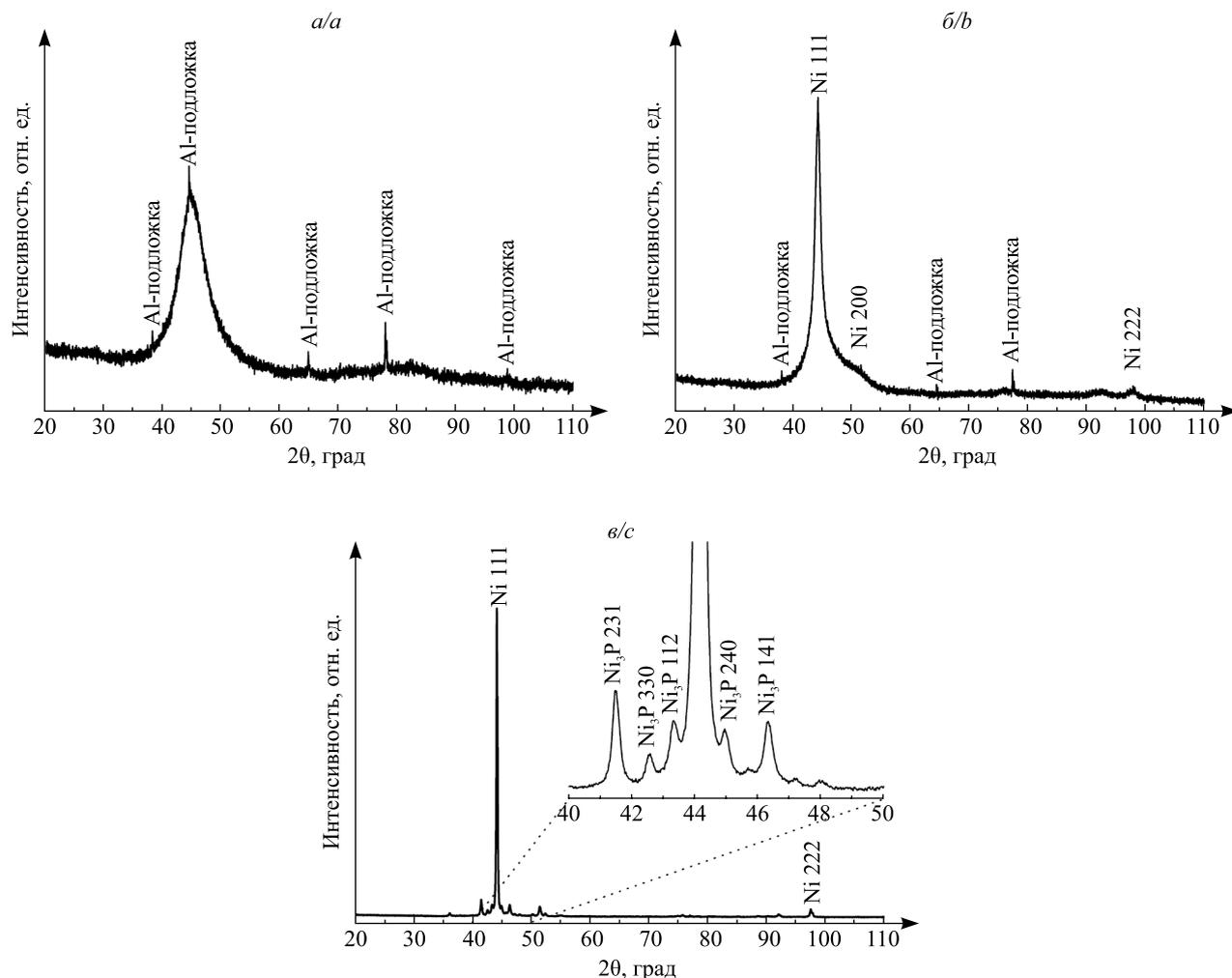


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы от свежесажженного покрытия Ni-P (а) и покрытий, нагретых до 250 °С (б), 400 °С (в)

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

сдвинуты в область меньших углов (на  $2\theta = 0,3-0,5^\circ$ ) по сравнению с литературными данными. Причиной возрастания параметра решетки фазы  $Ni_3P$  может служить отклонение ее от стехиометрического состава в сторону снижения содержания фосфора. Поэтому новая фаза с некоторым дефицитом фосфора обозначена как  $Ni_3P_{1-\delta}$ . Отжиг покрытия при 400 °С приводит к росту его микротвердости до 740 HV 0,025 и уменьшению весового износа до 13 мкг/м (см. табл. 1).

Таблица 1

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

Table 1

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

Температура отжига, °С	Температура записи рентгенограммы, °С	Структура	$a$ , Å	$\beta_{111} \cdot 10^3$ , рад	HV 0,025	$I_q$ , мкг/м
–	25	Аморфная	–	–	430	53
250	250	Аморфно-кристаллическая фаза Ni	3,547	23,4	670	17
400	400	Кристаллические фазы Ni и $Ni_3P_{1-\delta}$	3,550	3,0	740	13
400	25		3,537		740	13

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

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

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

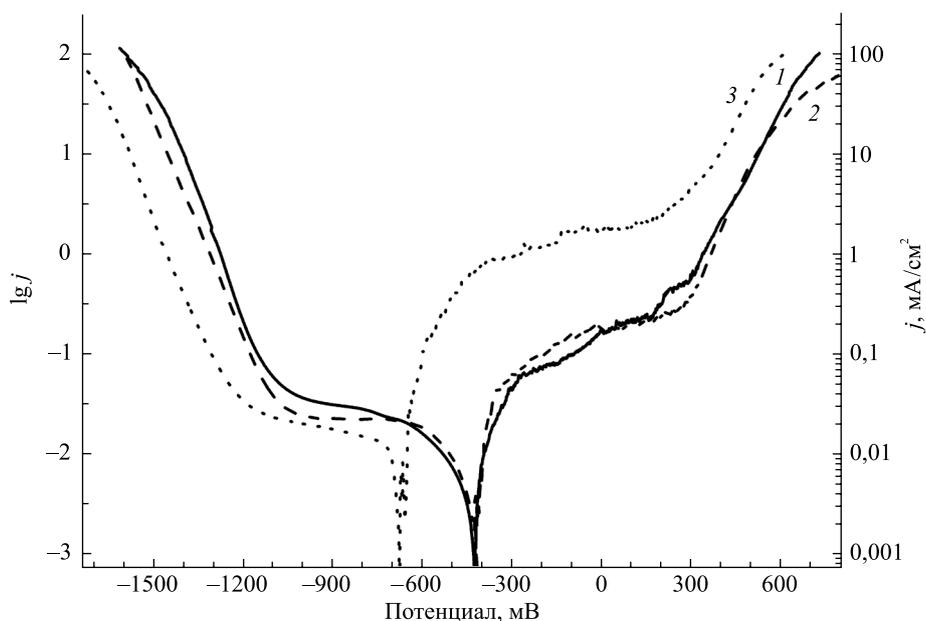


Рис. 3. Анодные и катодные поляризационные кривые, записанные для покрытий Ni–P до отжига (1) и покрытий, отожженных при 250 °С (2) и 400 °С (3)

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

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

Таблица 2

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

Table 2

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

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

### Заключение

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

### Библиографические ссылки

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

### References

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

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

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