

О.М. Гулівець, О.С. Баскевич¹, В.О. Заблудовський, Е.П. Штапенко, Р.П. Ганич

Дослідження впливу катодної перенапруги на структуру електроосаджених плівок Ni-P, Co-P

Дніпропетровський національний університет залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна,
буль. Ак. В. Лазаряна, 2, Дніпропетровськ, 49010, Україна
тел.: (056) 776-17-05, physmet@ff.dsu.dp.ua, shtapenk@a-teleport.com
¹Український державний хіміко-технологічний університет,
тел.: (0562) 46-62-51

Досліджено вплив режимів імпульсного струму на структуру електроосаджених плівок Ni-P, Co-P. Встановлено, що на формування аморфного та мікрокристалічного стану істотний вплив надає нерівноважність умов кристалізації, яка викликана величиною і швидкістю зміни пересичення на катоді при імпульсному осадженні.

Ключові слова: аморфний і мікрокристалічний стан, структура, імпульсний струм, перенапруга на катоді.

Стаття постуила до редакції 09.10.2003; прийнята до друку 07.06.2004.

I. Вступ

Дослідження процесів нерівноважної кристалізації металевих сплавів має велике значення для вивчення аморфного стану речовини. Аморфні і нанокристалічні плівки через особливість своєї будови, мають унікальні фізико-хімічні властивості, тому інтерес до їх дослідження продовжує зростати [1-4]. Як відомо, при кристалізації з розчинів електролітів функцію переохолодження виконує катодна перенапруга [5]. Нестационарне електроосадження є одним із методів для одержання аморфного стану в металевих сплавах шляхом створення нерівноважних умов кристалізації з розчину за допомогою впливів програмованих імпульсів струму. Варіації величини і швидкості зміни катодної перенапруги дозволяють керувати формуванням структури і відповідно змінювати фізико-хімічні властивості електроосаджених плівок. Для з'ясування механізму кристалізації при імпульсному осадженні необхідні дані про величину та швидкість зміни катодної перенапруги, що залежать від щільності та параметрів імпульсів струму [5-6]. Відсутність даних про вплив імпульсних режимів електроосадження на формування нерівноважної структури при кристалізації і їхній вплив на фазовий склад плівок Ni-P, Co-P робить дане дослідження актуальним.

II. Експеримент

Плівки Ni-P, Co-P осаджували з електроліту наступного складу (в г/л):

NiSO₄ 7H₂O – 280; CoSO₄ 7H₂O – 280; H₃BO₃ – 30; Na₂PO₂ – 8 ÷ 12. Корекція кислотності pH = 2-2,5 здійснювалося додаванням 5% розчину H₂SO₄. Осадження проводили на мідну фольгу при температурі 293-295 К прямокутними імпульсами струму з частотою проходження (f) – 30-1000 Гц і шпаруватістю імпульсів (Q) від 2 до 32. Фазовий склад визначався на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3.0 у монохроматизованом Co-Kα, Cu-Kα випромінюванні. Потенціодинамічні вольт-амперні характеристики одержували за допомогою потенціостату П-5827М. Елементний склад визначали на рентгенівських спектрометрах VRA 20, VRA 30 шляхом виміру інтенсивності аналітичних ліній Kα для елементів кобальту та нікелю (35 кв, W – анод) і для фосфору (35 кв, Rh – анод).

III. Результати та їх обговорення

Для визначення залежності структури плівок Ni-P, Co-P від режимів імпульсного струму були використані розчини електролітів з такою концентрацією Na₂PO₂, щоб при осадженні на постійному струмі структура зразків, що осаджувались, була кристалічної, а на жорстких імпульсних режимах – аморфною. Зразки

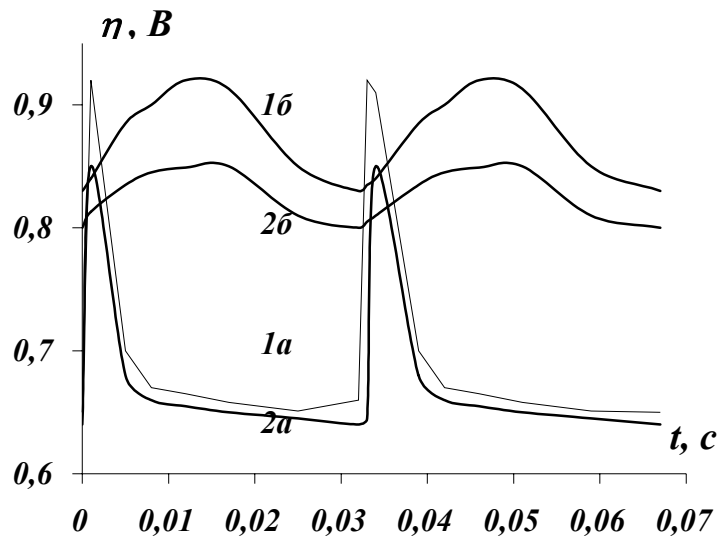


Рис. 1. Схематичне зображення імпульсів струму (А) і відповідні їм осцилограми залежності катодної перенапруги від часу (В): А) 1 – $f = 30$ Гц, $Q = 32$; 2 – $f = 30$ Гц, $Q = 2$; В) 1а – сплав Ni-P ($f = 30$ Гц, $Q = 32$); 1б – сплав Ni-P ($f = 30$ Гц, $Q = 2$). 2а – сплав Co-P ($f = 30$ Гц, $Q = 32$); 2б – сплав Co-P ($f = 30$ Гц, $Q = 2$).

осаджувались на частоті 30 Гц і з шпаруватістю від 2 до 32. Величина перенапруги на катоді була однаковою для усіх режимів осадження, що досягалося збільшенням середньої щільності струму. При однаковій щільності струму зі зменшенням шпаруватості від 32 до 2, максимальне значення катодної перенапруги падає більш ніж у два рази незалежно від концентрації Na_2PO_2 у розчині електроліту [5-6].

В залежності від концентрації Na_2PO_2 у розчині електроліту одержані плівки Ni-P, Co-P мали кристалічну чи аморфну структуру [1-4]. При осадженні постійним струмом аморфний стан фіксувався при концентрації гіпофосфіту натрію не менш 14 та 12 г/л (для сплавів Ni-P та Co-P відповідно). Використання імпульсного струму дозволило зменшити концентрацію гіпофосфіту натрію в розчині електроліту до 9 та 8 г/л відповідно для Ni-P та Co-P. Причому, у плівках осаджених імпульсним струмом аморфний стан фіксувався при меншому вмісті фосфору (10,5 та 10 ат. %), у порівнянні з плівками, одержаних постійним струмом (12,5 та 12 ат. %). Вихід металу по струму при осадженні на імпульсних режимах ($f = 30$ Гц, $Q = 32$) складає не більш 45-50%. Такий режим сприяє впровадженню близько 1,5-2 ат. % водню в кристалічну решітку металу [7]. На нашу думку водень і може замінювати фосфор при аморфізації сплавів на основі кобальту та нікелю.

На рисунку 1 наведені характерні осцилограми залежності катодної перенапруги від часу в процесі осадження плівок Ni-P, Co-P імпульсним струмом.

З рисунка видно, що залежності катодної перенапруги від часу мають яскраво виражений максимум (η_{MAX}), що приходить на час закінчення дії імпульсу струму. Під час паузи між імпульсами

струму перенапруга спадає по експоненті до залишкового значення ($\eta_{\text{ЗАЛ}}$), наявність якого розуміється розрядкою ємності подвійного шару. Зі зменшенням шпаруватості імпульсів струму зменшується й амплітуда коливань між η_{MAX} і $\eta_{\text{ЗАЛ}}$ (максимальне значення катодної перенапруги однакове). Таким чином процес електроосадження на малих шпаруватостях близький до осадження на постійному струмі.

У таблиці представлені залежності впливу швидкості зміни катодної перенапруги на структуру плівок Co-P та Ni-P. У таблиці наведені наступні позначення: f та Q – частота та шпаруватість імпульсів струму; j – щільність струму; η_{MAX} і $\eta_{\text{ЗАЛ}}$ – максимальне і залишкове значення катодної перенапруги; $V_{\text{ЗР}}$ і $V_{\text{СП}}$ – швидкість наростання і спаду катодної перенапруги; P – вміст фосфору в плівці. Структура: (А) – аморфна, (МК) – мікрокристалічна, (К) – кристалічна. Для концентрації в електроліті $\text{Na}_2\text{PO}_2 = 10$ г/л.

В сплаві Ni-P незважаючи на однакове максимальне значення перенапруги на катоді 0,92 В залишкове значення перенапруги збільшується від 0,65 до 0,8 В зі зменшенням шпаруватості від 32 до 2, що призводить до збільшення ступеня нерівноважності процесу кристалізації. Це призводить до зменшення швидкості зростання потенціалу від 270 до 7,5 В/с і зміни структури від аморфної до кристалічної (див. табл.).

Теж саме спостерігається для сплаву Co-P в якому зменшення шпаруватості від 32 до 2 призводить до зменшення зростання потенціалу від 154 до 5,4 В/с і зміни в структурі плівок від аморфної до кристалічної.

На рис. 2 наведені дифрактограми плівок Ni-P в залежності від режимів імпульсного струму. Як

Таблиця

Залежність структури плівок Ni-P (1-5) та Co-P (6-10) від швидкості зміни катодної перенапруги

№	Режими осадження							P, ат.%	Структура
	f, Гц	Q	j, А/дм ²	$\eta_{\text{МАХ}}$, В	$\eta_{\text{ЗАЛ}}$, В	V _{зр} , В/с	V _{сп} , В/с		
1	30	32	2	0,92	0,65	270	4,3	10,5	А
2		16	2,5		0,68	120	5,6	9,5	А+МК
3		8	3		0,72	50	6,4	8	МК
4		4	3,5		0,76	20	7	6,5	МК
5		2	4		0,8	7,5	7,5	4,8	К
6	30	32	2	0,85	0,65	154	4	10	А
7		16	2,5		0,68	67,3	4,35	9	А+МК
8		8	3		0,72	28,6	4,7	7	МК
9		4	3,5		0,76	10,8	5,15	5,5	МК
10		2	4		0,8	5,4	5,4	4,2	К

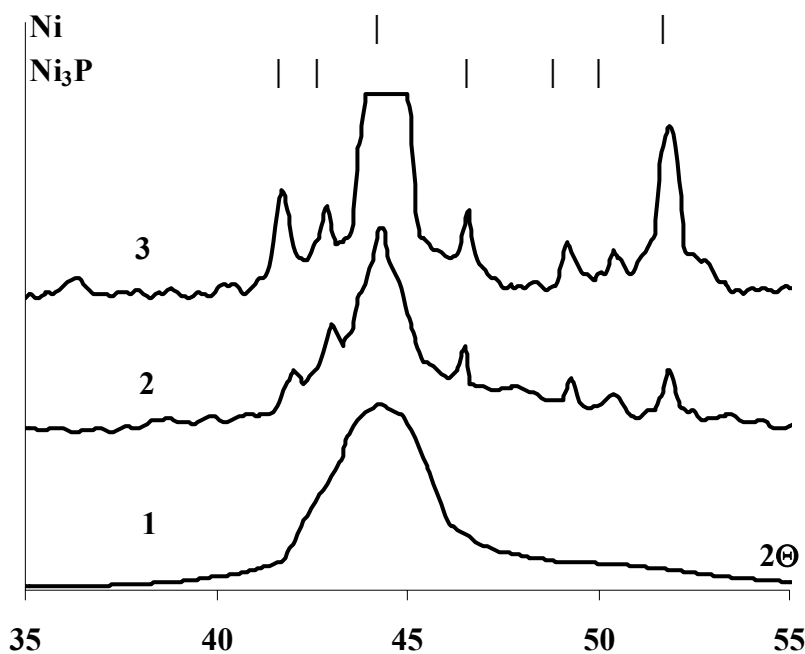


Рис. 2. Дифрактограми плівок Ni-P в залежності від режимів імпульсного струму:

1. – Ni_{89,5}P_{10,5} (f – 30 Гц, Q – 32);
2. – Ni_{90,5}P_{9,5} (f – 30 Гц, Q – 16);
3. – Ni_{95,2}P_{4,8} (f – 30 Гц, Q – 2).

видно з рисунку зменшення швидкості зростання потенціалу від 270 до 7,5 В/с призводить до зміни структури, що формується, від аморфної до кристалічної (див. табл. зразки № 1-5).

Плівки, які отримані при швидкості зростання потенціалу 270 В/с мали склад Ni_{89,5}P_{10,5}. На дифрактограмах цих зразків виявлялися дифузні максимуми, які аналогічні кривим розсіяння металевого скла класу метал-металоїд, що свідчить про аморфний стан сплаву [1-4,8,9]. (рис. 2 – крива

1).

Зменшення шпаруватості до 16 призводить до зменшення швидкості наростання потенціалу 120 В/с і відповідно зменшенню ступеня нерівноважності одержаних плівок. Це сприяє формуванню аморфно-кристалічної структури в осаджених плівках Ni_{90,5}P_{9,5}. На дифрактограмі від цих плівок на фоні дифузійної гало-аморфної складової з'являються інтерференційні лінії фази ГЦК Ni і незначні сліди нерівноважних фосфідів Ni₅P₂ і Ni_{2,55}P (рис. 2 – крива 2).

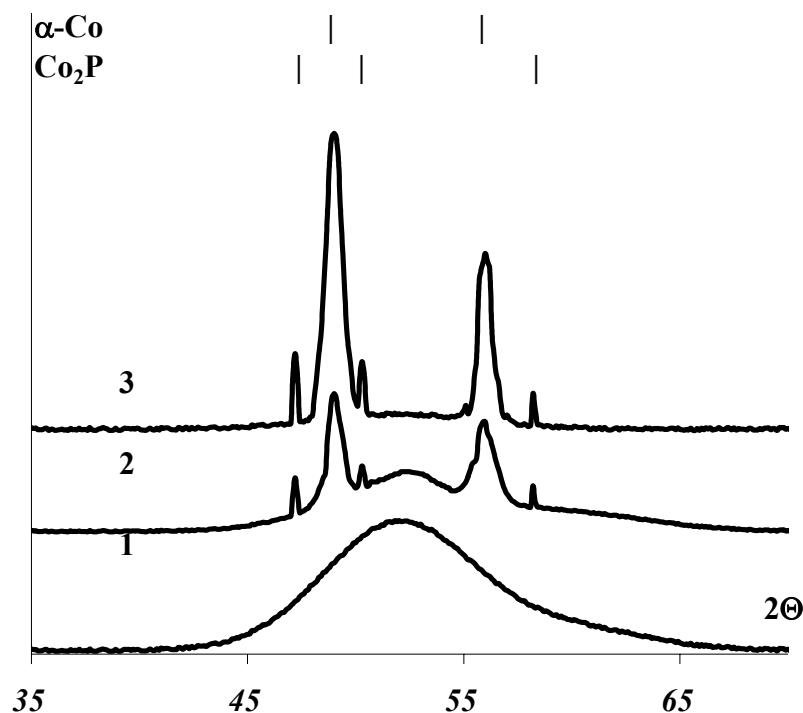


Рис. 3. Дифрактограми плівок Co-P в залежності від режимів імпульсного струму:
1. – $\text{Co}_{90}\text{P}_{10}$ ($f = 30$ Гц, $Q = 32$); 2. – Co_{93}P_7 ($f = 30$ Гц, $Q = 8$); 3. – $\text{Co}_{95,8}\text{P}_{4,2}$ ($f = 30$ Гц, $Q = 2$).

Подальше зменшення шпаруватості до 4 призводить до зниження швидкості зростання потенціалу до 20 В/с. Це зменшує нерівноважність процесу осадження плівок, знижує вміст фосфору в плівці до 6,5 ат. % і сприяє формуванню дрібнокристалічної структури. На дифрактограмі від цих плівок присутні лінії фаз Ni і фосфіду Ni_3P (рис. 2 – крива 3).

При шпаруватості 2 швидкість наростання потенціалу складає 7,5 В/с. Це знижує вміст фосфору в плівці до 4,8 ат. % і сприяє формуванню кристалічної структури $\text{Ni}_{95,2}\text{P}_{4,8}$. На дифрактограмі від цих плівок присутні чіткі інтерференційні лінії рівноважних фаз Ni і фосфіду Ni_3P .

Аналогічна картина залежності структури від режимів імпульсного струму характерна і для сплаву Co-P. Як видно з рисунку зменшення швидкості зростання потенціалу від 154 до 5,4 В/с також призводить до зміни структури, що формується, від аморфної до кристалічної (рис. 3).

На закінчення необхідно відзначити, що на структуру плівок, що осаджуються, основний вплив надає не стільки величина, а швидкість зростання катодної перенапруги. За допомогою варіації швидкості наростання катодної перенапруги, під час осадження імпульсним струмом, можна отримувати плівки з заданою структурою від аморфної до

кристалічної.

IV. Висновки

1. Показано, що на формування аморфного стану в сплавах Ni-P, Co-P помітний вплив надає нерівноважність процесу кристалізації при імпульсному електроосадженні, що залежить від швидкості зростання перенапруги на катоді.

2. Встановлено, що при імпульсному осадженні для досягнення аморфного стану в плівках Ni-P, Co-P необхідний менший вміст фосфору (10,5 та 10 ат. %), у порівнянні з плівками, що одержані на постійному струмі (12,5 та 12 ат. %) відповідно.

Гулівець О.М. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;

Баскевич О.С. – науковий співробітник НДІ ХТПМ;

Заблудовський В.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри фізики;

Штапенко Е.П. – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики;

Ганич Р.П. – асистент кафедри фізики.

[1] R. Tarozaitė, M. Kurtinaitienė, A. Dziuvė, Z. Jusys. Composition, microstructure and magnetic properties of electroless-plated thin Co-P films // *Surface and Coatings Technology*, 115, pp. 57-65 (1999).

- [2] F. Cebollada, J.M. Gonzalez, C. de Julian, S. Surinach. Detailed analysis of the crystallization of the Co-P amorphous system: Kinetics, influence of magnetic order, and formation of textures // *Physical Review*, B1. II. **56**(10), pp. 6056-6065 (1997).
- [3] D.B. Lewis, G.W. Marshall. Investigation into the structure of electrodeposited nickel-phosphorous alloy deposits // *Surface and Coatings Technology*, 78, pp. 150-156 (1996).
- [4] Chi-Chang Hu, Allen Bai. Composition control of electroplated nickel-phosphorus deposits // *Surface and Coatings Technology*, 137, pp. 181-187 (2001).
- [5] Н.А. Костин, В.С. Кублановский, В.А. Заблудовский. *Импульсный электролиз*. Наукова думка, К. 168 с. (1989).
- [6] V.A. Zabudovsky, E.Ph. Shtapenko, V.S. Gribok, R.Ph. Ganitsh, A.N. Gulivets and M.V. Gadgilov. The Application of Program-Controlled Pulsed Current for Obtaining Metallic Coatings with Specific Properties // *Transaction of the Institute of Metal Finishing*, **78**(3), pp. 110-112 (2000).
- [7] В.А. Заблудовский. Условия образования пересыщенного твердого раствора внедрения водорода в никеле при импульсном электролизе // *Электрохимия*, **21**(7), сс. 874-877 (1985)
- [8] В.В. Кузнецов, И.В. Петухов, Е.В. Кузнецова. Морфология и структура электроосажденных пленок Ni-P // *Металлы*, 5, сс. 186-188 (1987).
- [9] С.В. Должников, С.Н. Золотарев, В.С. Плотников. Процессы структурной релаксации при термовоздействии на аморфный сплавы Co-P // *Поверхность: Физ., химия, мех.*, 7, сс. 109-114 (1992).

A.N. Gulivets, A.S. Baskevich¹, V.A. Zabudovsky, E.P. Shtapenko, R.P. Ganich

Investigation of the Cathode Supersaturation Influence on the Structure of Electrodeposited Ni-P, Co-P Films

*Dnipropetrovsk National University of Railway Transport,
2, Acad. Lazaryana Str., Dnipropetrovsk, 49010, Ukraine,
(056) 776-17-05, E-mail: physmet@ff.dsu.dp.ua, shtapenk@a-teleport.com
¹Ukrainian State Chemical-Technology University
(0562) 46-62-51*

The influence on the pulsed current regimes on the structure of electrodeposited Ni-P, Co-P films has been studied. Nonequilibrium of crystallization conditions induced by the value and rate of changing of cathode supersaturation has been found to affect the forming of amorphous and microcrystalline states in the films.