

В.А. Кукареко, д-р физ.-мат. наук;
А.Г. Кононов, канд. физ.-мат. наук
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск);
Л.С. Цыбульская, канд. хим. наук;
С.С. Перевозников; О.Г. Пуровская
(НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И ТРИБОМЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–ФОСФОР, ОТОЖЖЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Интерес к электрохимически и химически осажденным 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, невысоким и стабильным во времени переходным электрическим сопротивлением, а также способностью к пайке и ультразвуковой сварке. Вместе с тем влияние отжига на структуру и триботехнические свойства покрытий Ni–P изучены недостаточно. Целью настоящей работы являлось исследование влияния отжига при различных температурах на структурное состояние, твердость и триботехнические свойства покрытий Ni–P.

Покрытия Ni–P были получены методом электрохимического осаждения из электролита никелирования с добавкой фосфористой кислоты в качестве поставщика фосфора. Осаждение покрытий Ni и Ni–P проводили в термостатируемой ячейке ($60 \pm 2^\circ\text{C}$) при вертикальном колебании катода с частотой 30 мин^{-1} и плотности катодного тока $3\text{--}6 \text{ А/дм}^2$. Содержание фосфора в покрытии определяли колориметрически; оно составляло от 1,5 до 23,0 ат. %. В качестве подложки использовали цилиндрические медные образцы ($\varnothing 10 \text{ мм}$, высота 7 мм). Структуру и фазовый состав покрытий изучали методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3.0 в монохроматизированном CoK_α излучении. Микротвердость покрытий измеряли на приборе DuraScan 20 при нагрузке 50 г (0,49 Н). Триботехнические испытания проводили в режиме трения без смазочного материала на трибометре АТВП, работающем по схеме возвратно-поступательного перемещения цилиндрического образца по контртелу со скоростью 0,1 м/с при давлении 1 МПа. В качестве контртела использовали пластину из закаленной стали У8. Отжиг покрытий проводили при температуре 520 К в течение 0,5-10 ч и при 620 К в течение 1 ч.

Фазовый состав, дюротметрические и триботехнические свойства электроосажденных покрытий Ni–P с содержанием фосфора в широком интервале – от 1,5 до 23,0 ат. % – исследован в работе [1]. Показано, что в исходном (не отожженном) состоянии покрытия с содержанием фосфора от 1,5 до 7,5 ат.% имеют однофазную поликристаллическую структуру твердого раствора фосфора в никеле с ГЦК кристаллической решеткой. Покрытия с содержанием фосфора 7,5 и 9,0 ат.% имеют смешанную аморфно-кристаллическую структуру. В покрытиях с содержанием фосфора ≥ 10 ат.% регистрируется аморфная структура [1]. Покрытия в поликристаллическом и аморфно-кристаллическом состоянии имеют твердость 600-670 HV 0,05, тогда как твердость аморфного покрытия составляет 530-550 HV 0,05.

Низкотемпературный отжиг при 520 К чистого никелевого покрытия не приводит к существенным изменениям в значениях параметра кристаллической решетки никеля (рисунок 1а) и его микротвердости (рисунок 1б). Отжиг покрытий с содержанием фосфора 1,5 - 23,0 ат.% при 520 К не приводит к образованию фосфидных фаз, однако при этом обнаруживается значительное возрастание параметра кристаллической решетки матричного твердого раствора (рисунок 1а) и увеличение твердости покрытий (рисунок 1б). В частности, значения твердости покрытий Ni_{94,5}P_{5,5} и Ni_{92,5}P_{7,5} на начальных стадиях отжига при 520 К возрастают до 870-875 HV 0,05. При увеличении продолжительности отжига микротвердость покрытий незначительно снижается (рисунок 1б).

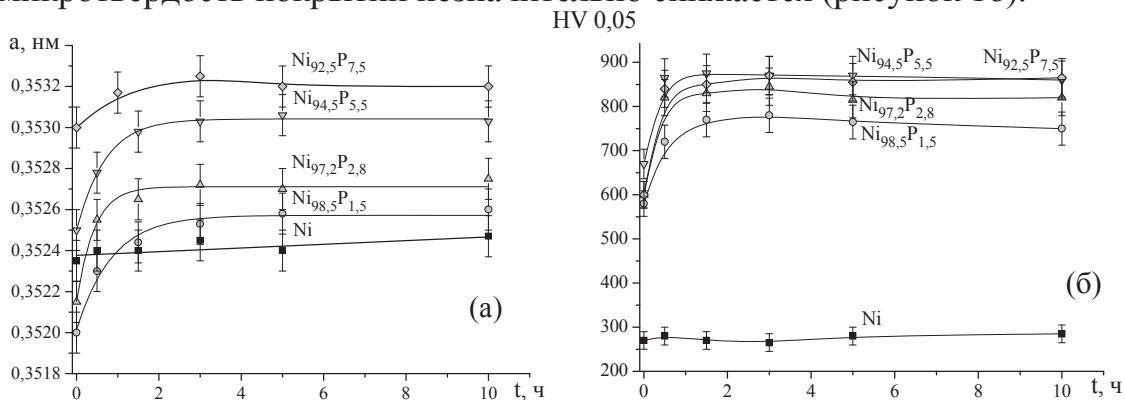


Рисунок 1 – Зависимость значений параметра кристаллической решетки покрытий Ni–P (а) и микротвердости (б) от продолжительности изотермического отжига при 520 К

Анализируя полученные данные можно прийти к заключению, что существенный прирост значений параметра кристаллической решетки и увеличение твердости покрытий при низкотемпературном отжиге можно объяснить переходом атомов фосфора из позиций замещения в позиции внедрения. Протекание указанного процесса может происходить по механизму квазихимической реакции диссоциации узельного атома примеси

A_s на межузельный атом примеси A_i и вакансию V по типу $A_s \leftrightarrow A_i + V$ [2, 3]. Механизм диссоциации узельных атомов примеси впервые был предложен Франком и Тарнбаллом [4] для описания диффузии Cu в Ge . Модель реакции диссоциации в настоящее время широко используется для описания процессов диффузии в полупроводниковых материалах для 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. Термодинамической движущей силой процесса может выступать образование ковалентных связей между атомами фосфора и никеля [5].

Переход атомов фосфора из позиций замещения в позиции внедрения приводит к образованию полей атомных смещений в окрестностях межузельных атомов фосфора и возрастанию параметра кристаллической решетки твердого раствора фосфора в никеле, а также к увеличению микротвердости покрытий. Снижение микротвердости покрытий после длительного отжига при 520 К вызвано уменьшением плотности линейных дефектов кристаллической структуры.

Высокотемпературный отжиг при 620 К покрытия с содержанием фосфора 5,5 ат. % приводит к выделению фазы Ni_3P . Микротвердость отожженного покрытия $Ni_{94,5}P_{5,5}$ составляет 850 HV 0,05 (рисунок 2а). Отжиг при 620 К аморфных покрытий с содержанием фосфора 12,0; 15,0 и 23,0 ат.% приводит к их кристаллизации.

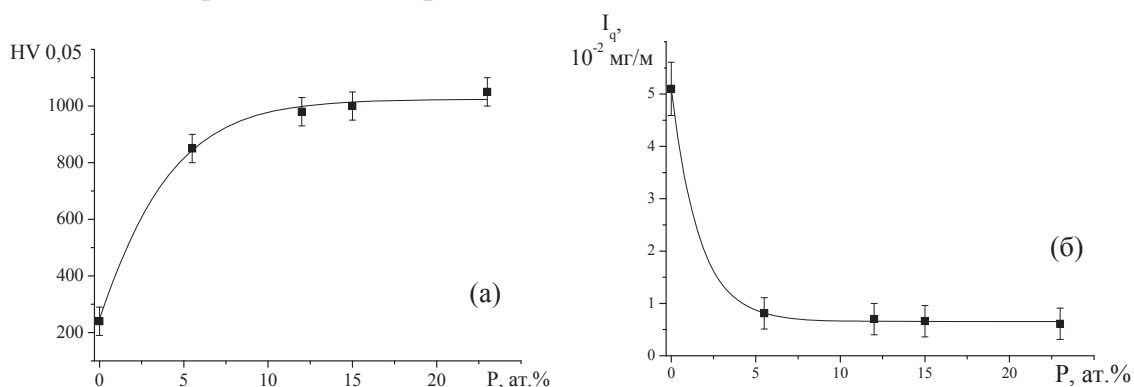


Рисунок 2 – Зависимость микротвердости (а) и интенсивности изнашивания (б) отожженных при 620 К покрытий Ni–P от содержания в них фосфора

При этом регистрируется выделение фаз Ni_3P и Ni_5P_2 . Повышение содержания фосфора в покрытиях сопровождается увеличением объемной доли выделяющихся при отжиге фосфидов [1]. Микротвердость отожженных при 620 К покрытий $Ni_{88}P_{12}$, $Ni_{85}P_{15}$ и $Ni_{77}P_{23}$ составляет 980, 1000 и 1050 HV 0,05, соответственно (рисунок 2а). На рисунке 2б приведены зависимости интенсивности изнашивания отожженных при 620 К

покрытий. Можно видеть, что отожженные покрытия Ni–P с содержанием фосфора более 5,5 ат.% характеризуются относительно высокой износостойкостью. Наиболее высокий уровень износостойкости фиксируется для отожженных аморфных покрытий Ni₈₅P₁₅ и Ni₇₇P₂₃.

Заключение

Исследованы структура и физико-механические свойства электроосажденных покрытий Ni–P с различным содержанием в них фосфора после отжига при температурах 520 и 620 К. Показано, что низкотемпературный отжиг поликристаллических покрытий Ni–P сопровождается существенным увеличением параметра кристаллической решетки твердого раствора фосфора в никеле и возрастанием твердости покрытий. Сделано заключение, что увеличение твердости и параметра кристаллической решетки твердого раствора покрытий Ni–P при низкотемпературном отжиге связано с переходом атомов фосфора из позиций замещения в позиции внедрения, протекающим по диссоциативному механизму Франка-Тарнбалла. Установлено, что в поликристаллических покрытиях Ni–P в результате отжига при 620 К происходит выделение фазы Ni₃P; в аморфных покрытиях – наряду с фазой Ni₃P образуется фаза Ni₅P₂. Микротвердость отожженных покрытий при 620 К с увеличением содержания в них фосфора возрастает до 1050 HV 0,05, регистрируется также и увеличение износостойкости. Наиболее высокий уровень износостойкости фиксируется для отожженных аморфных покрытий Ni₈₅P₁₅ и Ni₇₇P₂₃.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ганавати Б., Кукареко В.А., Цыбульская Л.С., Перевозников С.С. Структурное состояние и износостойкость покрытий Ni–P // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: Сб. научных трудов. В 3-х кн. Кн.1. Материаловедение. – Минск: ФТИ НАН Беларуси, 2014. – С. 68-79.
2. Wilcox, W.R. Mechanism of Gold Diffusion into Silicon / W.R. Wilcox, T.J. La Chapelle // J. Appl. Phys. – 1964. – Vol. 35. – P. 240–246.
3. Mehrer H. Diffusion in Solids. – Springer, 2007. – P. 651.
4. Frank, F.C. Mechanism of Diffusion of Copper in Germanium / F.C. Frank, D. Turnbull // Phys. Rev. – 1956. – Vol. 104. – P. 617–618.
5. 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. – P. 143–148.