

REFERENCES

1. Melnik L.A., Babak Yu.V., Goncharuk V.V. Soedineniya mysh'yaka v prirodnykh i pit'evykh vodakh: rasprostraneniye, vliyaniye na zdorov'ye cheloveka, sushchestvuyushchiye metody ochistki [Arsenic compounds in natural and drinking water: occurrence, effect on human health, and methods of removal]. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*, 2012, vol. 34, no. 3, pp. 273-282. (in Russian).
2. Pervov A.G., Andrianov A.P., Efremov R.V., Kozlova Yu.V. Novye tendentsii v razrabotke sovremennykh sistem dlya podgotovki pit'yevoi vody vysokogo kachestva. Obzor [The new trends in the development of the up-to date nanofiltration system of the high quality drinking water treatment. A review]. *Kriticheskiye Tekhnologii. Membrany*, 2005, vol. 25, no. 1, pp. 18-34. (in Russian).
3. Melnik L.A., Babak Yu.V., Samsoni-Todorov A.O., Goncharuk V.V. Udalenie soedinenii mysh'yaka v protsessakh elektrodializnogo i obratnoosmoticheskogo opresneniya vody [Arsenic compounds removal during water desalination using electrodialysis and reverse osmosis]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2014, vol. 5-6, pp. 76-82. (in Russian).
4. Saitua H., Gil R., Padilla A.P. Experimental investigation on arsenic removal with a nanofiltration pilot plant from naturally contaminated groundwater. *Desalination*, 2011, vol. 274, pp. 1-6.
5. Melnik L.A., Babak Yu.V., Vydalenn'ya As(V) iz vody metodom nanofiltratsii z vykorystanyam membrany OPMN-P [Removal of As(V) from water by nanofiltration method using OPMN-P membrane]. *Proceedings of the III International Scientific and Technological Conference «Pure water: Fundamental, applied and industrial aspects»*. Ukraine, Kyiv, 2015, pp. 140-143. (in Ukrainian).
6. Bon A.I., Dzyubenko V.G., Dubyaga V.P., Povarov A.A. Razrabotka i issledovanie svoystv kompozitnykh nanofiltratsionnykh membran [Development and research of properties of composite nanofiltration membranes]. *Nauka Kubani*, 2000, no. 5 (part 2), pp. 140-141. (in Russian).
7. Talanov B.M., Zhitnyi G.M., *Ionnye ravnovesiya v vodnykh rastvorakh* [Ionic equilibrium in aqueous solutions]. Akademiya Estestvoznaniya Publishers, Moscow, 2007. 95 p. (in Russian).
8. Vrijenhoek E.M., Waypa J.J. Arsenic removal from drinking water by a «loose» nanofiltration membrane. *Desalination*, 2000, vol. 130, pp. 265-277.
9. Kocharov R.G., *Teoreticheskie osnovy obratnogo osmosa* [Fundamentals of the reverse osmosis]. RKhTU imeni Mendeleeva Publishers, Moscow, 2007. 143 p. (in Russian).
10. Itakura T., Sasai R., Itoh H. Arsenic recovery from water containing arsenite and arsenate ions by hydrothermal mineralization. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 146, pp. 328-333.

УДК 544.654.2

А.А. Савчук, Ю.Е. Скнар, И.В. Скнар, А.С. Баскевич, Ф.И. Данилов

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО СПЛАВА Ni–P, ОСАЖЕННОГО ИЗ МЕТАНСУЛЬФОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр

Установлен характер влияния рН электролита на состав, структуру, некоторые физико-химические и эксплуатационные свойства покрытий сплавом Ni–P, полученных из метансульфонатных электролитов. Показано, что повышение кислотности приводит к увеличению содержания фосфора в осадке. Установлено, что покрытия, осажденные из метансульфонатного электролита, содержат меньше фосфора, чем нанесенные из сульфатного при прочих одинаковых условиях. Рентгеноструктурные исследования сплава Ni–P, полученного из метансульфонатного электролита показали, что осадок представляет собой твердый раствор с кристаллической решеткой, соответствующей никелю, и размером кристаллитов значительно меньшим, чем у никелевого покрытия. Увеличение содержания фосфора в осадках, наблюдаемое при увеличении кислотности электролита, приводит к увеличению степени блеска покрытий, что может быть связано с формированием более сглаженной поверхности с меньшим размером зерен осадка. Показано, что степень блеска и внутренние напряжения осадков Ni–P, полученных из метансульфонатного электролита, выше, а значения микротвердости практически такие же, как и у покрытий, осажденных из сульфатного электролита.

Ключевые слова: сплав никель-фосфор, метансульфонатный электролит, гипофосфит натрия, структура, физико-химические свойства, морфология поверхности.

Введение

Покрытия сплавом Ni–P характеризуются высокими твердостью и износостойкостью, то есть свойствами, которые широко востребова-

ны в автомобильной, авиационной, полиграфической и химической промышленности. В микроэлектронике сплавы никеля с фосфором используются в качестве диффузионного барьера

между медью и золотом и для противокоррозионной защиты контактов [1]. Кроме того, в производстве субмикронных элементов микроэлектронной техники находит применение электроформование [2] путем электроосаждения износостойких покрытий сплавом Ni-P значительной толщины с заданным составом осадков [3]. Структура и свойства таких покрытий зависят от содержания в них фосфора и условий проведения электролиза [4,5]. Изменение структуры осадков сказывается на их микротвердости, которая при увеличении содержания фосфора в покрытиях сплавом Ni-P достигает значений 500–550 кг/см² [6].

Одним из факторов, оказывающих влияние на структуру и свойства покрытий никель-фосфор, является тип применяемого электролита. Приведенные в литературных источниках результаты исследований закономерностей электроосаждения покрытий сплавом Ni-P, их структуры и физико-химических свойств, получены для сульфатных и сульфатных электролитов [5–7]. Литературные данные об использовании метансульфонатных растворов для получения осадков Ni-P немногочисленны [8]. Исследование процессов электроосаждения никеля, его сплавов и композитов из метансульфонатных электролитов [9,10] показали, что они обладают рядом особенностей. Представляется актуальным определение характера влияния условий электролиза на состав, морфологию, структуру и свойства покрытий сплавом Ni-P, осаждаемых из метансульфонатного электролита.

Методика эксперимента

Электроосаждение покрытий сплавом Ni-P проводили из метансульфонатного: 1,00 М Ni(CH₃SO₃)₂, 0,30 М NaCl, 0,70 М Н₃ВО₃, 0,12 М NaH₂PO₂ (А) и сульфатного: 1,00 М NiSO₄, 0,30 М NaCl, 0,70 М Н₃ВО₃, 0,12 М NaH₂PO₂ (В) электролитов при температуре T=333 К и плотности тока i=2 А/дм².

Значения pH растворов контролировали с помощью иономера универсального ЭВ-74 с комбинированным электродом ЭСК-10601/7. Заданные значения pH устанавливали с использованием растворов 0,1 М СН₃SO₃Н и 0,1 М NaOH.

Содержание фосфора в покрытиях определяли рентгенофлуоресцентным методом [11] с использованием рентгеновского энергодисперсионного спектрометра СЭФ-01-М-1 «СПРУТ».

Исследования морфологии поверхности покрытий сплавом Ni-P проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 40XVP.

Структуру гальванопокрытий изучали методом рентгеновской дифракции с помощью

дифрактометра ДРОН-3 в монохроматизированном CuK_α-излучении. Расчет размеров кристаллитов, L, проводили по формуле Шеррера:

$$L = k \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta), \quad (1)$$

где λ – длина волны рентгеновского излучения; β – уширение линии образца, обусловленное малыми размерами кристаллита; k – константа, близкая к единице; θ – угол дифракции.

Микротвердость по Виккерсу измеряли при помощи прибора ПМТ-3 при нагрузке P=100 г и толщине покрытия 25 мкм. Значение микротвердости определяли по формуле

$$H = \frac{1854 \cdot P}{a^2}, \quad (2)$$

где a – длина диагонали отпечатка алмазной пирамидки, мкм.

Внутренние напряжения никель-фосфорных покрытий определяли методом гибкого катода. Верхний конец изолированной с одной стороны медной пластинки был неподвижно закреплен, нижний конец свободен. В процессе электролиза под действием возникающих в осадке внутренних напряжений происходил изгиб катода. Уравнение для расчета внутренних напряжений σ (МПа) имеет вид [12]:

$$\sigma = \frac{E_k d_k (d_k + d_{oc}) z}{3l^2 d_{oc}}, \quad (3)$$

где E_k – модуль упругости катодной пластины, МПа; d_k – толщина катода, м; d_{oc} – толщина осадка, м; l – длина рабочей части катода, м; z – отклонение конца катода от начального положения, м.

Блеск покрытий измеряли относительно серебряного зеркала при помощи блескомера фотоэлектрического ФБ-2.

Результаты эксперимента и обсуждение

Исследование влияния pH электролита на состав сплава показало (таблица), что содержание фосфора в осадках падает при снижении кислотности, причем, покрытия, осажденные из метансульфонатного электролита, содержат меньше фосфора, чем полученные из сульфатного при прочих одинаковых условиях.

Электролитические осадки Ni-P обладают микрокристаллической поверхностью. Пик, соответствующий кристаллической решетке никеля, на рентгенограмме осадка, полученного из метансульфонатного электролита (рис. 1,а), практически вырождается в гало и расчетный размер кристаллитов при этом равен 6 нм. Сход-

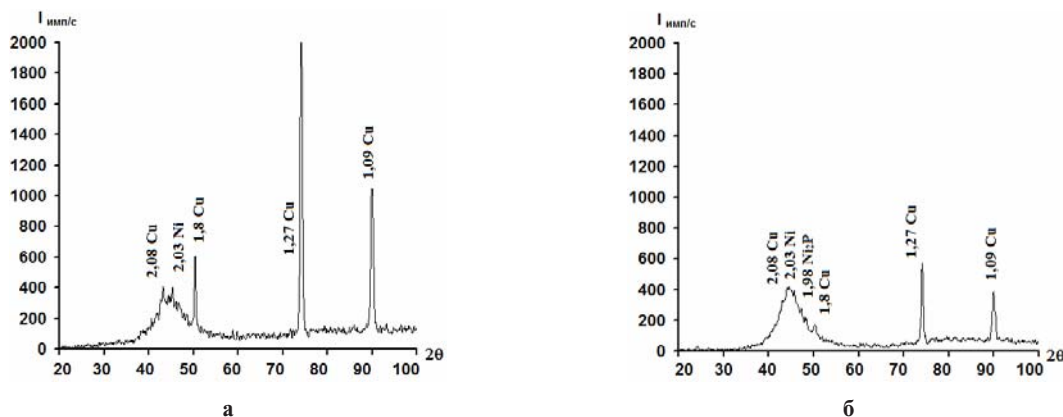


Рис. 1. Рентгенограммы осадков Ni–P, полученных из метансульфонатного (а) и сульфатного (б) электролитов при pH 2

ный вид имеет рентгенограмма осадка, полученного из сульфатного электролита, с тем отличием, что в спектральной характеристике появляется пик, соответствующий химическому соединению Ni₂P (рис. 1,б). Наличие на рентгенограммах линий меди обусловлено наложением спектра медной подложки.

Влияние значения pH электролита на содержание фосфора в покрытиях сплавом Ni–P, полученных из электролитов А и В

pH	Содержание фосфора, мас.%	
	А	В
2,0	8,16	14,03
2,5	6,37	7,85
3,0	5,52	5,68

Размер кристаллитов никелевого покрытия, осажденного из метансульфонатного электролита, составляет 120 нм [13]. Уменьшение размеров кристаллитов покрытий Ni–P, очевидно, связано с встраиванием в никелевую матрицу атомов фосфора. Известно [5], что электролитический осадок Ni–P представляет собой твердый раствор при содержании фосфора менее 6 мас.%. Поэтому закономерным было обнаружение заметных количеств химического соединения Ni₂P в образцах, содержащих 14,03 мас.% фосфора.

С уменьшением размера зерен при соосаждении никеля с фосфором уменьшается диффузность отраженного от них света и осадки Ni–P приобретают повышенную степень блеска в сравнении с покрытиями никелем (рис. 2). Покрытия, осажденные из метансульфонатного электролита, оказались более блестящими, чем из сульфатного. По-видимому, это связано с различной морфологией их поверхности (рис. 3).

Как видно из таблицы, при снижении pH раствора содержание фосфора в осадках увеличивается, что может приводить к уменьшению размера зерен. Действительно, отражательная

способность поверхности покрытий сплавом Ni–P, при этом, возрастает (рис. 2).

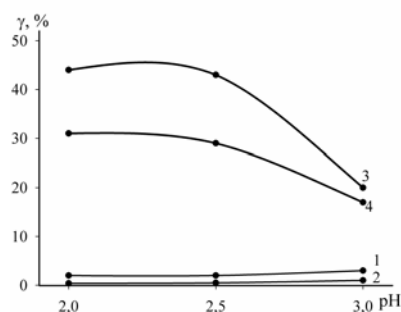


Рис. 2. Влияние pH раствора на степень блеска осадков, полученных из электролитов: 1 – 1 М Ni(CH₃SO₃)₂, 0,30 М NaCl, 0,70 М Н₃ВО₃; 2 – 1,00 М NiSO₄, 0,30 М NaCl, 0,70 М Н₃ВО₃; 3 – А; 4 – В

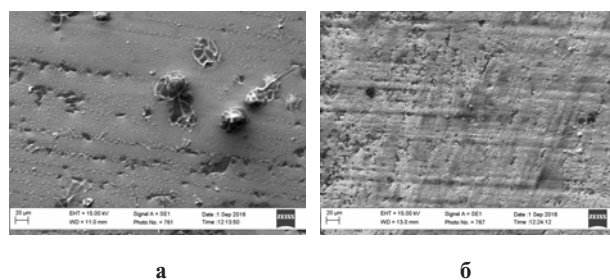


Рис. 3. Морфология поверхности осадков Ni–P, полученных из метансульфонатного (а) и сульфатного (б) электролитов при pH 2

Структурные изменения, связанные с образованием осадков Ni–P, приводят к повышению микротвердости покрытий в сравнении с никелевыми осадками (рис. 4), значения которой слабо зависят от pH электролита. Микротвердость осадков, полученных из метансульфонатного электролита, практически совпадает с микротвердостью покрытий, осажденных из сульфатного при одинаковых прочих условиях. Содержание фосфора в осадках, полученных из сульфатного электролита, при этом оказывает-

ся большим (таблица). Высокие значения микротвердости покрытий сплавом Ni-P при относительно малом содержании фосфора в осадках, полученных из метансульфонатного электролита, делают их перспективными для использования в электронной промышленности [5], поскольку такие покрытия лучше паяются.

Введение фосфора в структуру никелевых покрытий вызывает заметное повышение внутренних напряжений растяжения осадков по сравнению с электролитическими покрытиями никелем (рис. 5). Внутренние напряжения осадков Ni-P, полученных из метансульфонатного электролита выше, чем в случае покрытий, нанесенных из сульфатного электролита. Такое же отличие внутренних напряжений характерно и для никелевых покрытий, осажденных из этих электролитов.

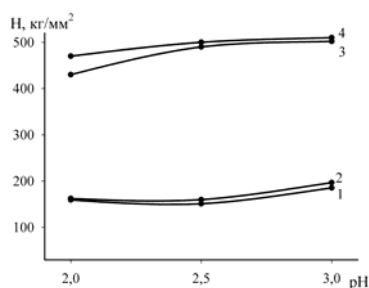


Рис. 4. Влияние pH раствора на микротвердость осадков, полученных из электролитов: 1 – 1 М Ni(CH₃SO₃)₂, 0,30 М NaCl, 0,70 М Н₃ВО₃; 2 – 1,00 М NiSO₄, 0,30 М NaCl, 0,70 М Н₃ВО₃; 3 – А; 4 – В

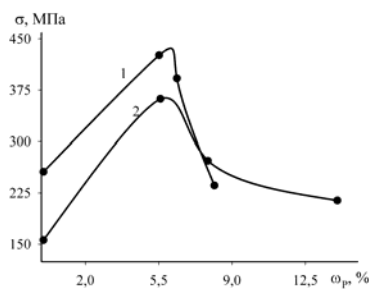


Рис. 5. Влияние содержания фосфора в осадках, полученных из метансульфонатного (1) и сульфатного (2) электролитов на внутренние напряжения

Увеличение содержания фосфора в покрытиях, осажденных при снижении pH электролита (таблица), приводит к уменьшению внутренних напряжений. По-видимому, наблюдаемый эффект связан с появлением в покрытиях микротрещин, которые действительно можно видеть на рис. 3.

Выводы

Таким образом, установлено, что при элек-

троосаждении покрытий сплавом Ni-P из метансульфонатного электролита в осадок включается меньшее количество фосфора, чем при электролизе сульфатного электролита. Снижение pH электролита приводит к увеличению содержания фосфора в покрытиях. Рентгеноструктурный анализ показал, что включение фосфора в осадки приводит к уменьшению размеров кристаллитов и существенному изменению структуры покрытий, сказывающемуся на степени блеска, микротвердости и внутренних напряжениях осадков. Комплекс исследуемых характеристик покрытий сплавом Ni-P, полученных из метансульфонатного электролита, существенно превосходит свойства, типичные для покрытий, нанесенных из сульфатного электролита. Приведенные данные свидетельствуют о том, что использование метансульфонатного электролита позволяет придать осадкам Ni-P заданные физико-химические свойства при меньшем содержании фосфора, чем при осаждении из сульфатного электролита. Это является существенным преимуществом при использовании таких покрытий в электронной промышленности [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *An investigation* into different nickel and nickel-phosphorus stacked thin coatings for the corrosion protection of electrical contacts / Murugan V.K., Jia Z., Syaranamual G.J., Gan C.L., Huang Y., Chen, Z. // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol.300. – P.95-103.
2. *Wolfgang E.* Electrochemistry and microsystems // *Electrochim. Acta*. – 2003. – Vol.48. – P.2857-2868.
3. *Hou K.H., Jeng M.C., Ger M.D.* A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni-P alloy coatings as plated // *Wear*. – 2007. – Vol.262 – P.833-844.
4. *Properties* of electroless and electroplated Ni-P and its application in microgalvanics / Peeters P., Hoorn G.V.D., Daenen T., Kurowski A., Staikov G. // *Electrochim. Acta*. – 2001. – Vol.47. – P.161-169.
5. *Hu C.C., Bai A.* Influences of the phosphorus content on physicochemical properties of nickel-phosphorus deposits // *Materials Chemistry and Physics*. – 2002. – Vol.77. – P.215-225.
6. *A novel* electrodeposited Ni-P gradient deposit for replacement of conventional hard chromium / Wang L., Gao Y., Xue Q., Liu H., Xu T. // *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol.200. – P.3719-3726.
7. *Characteristics* of Ni-P alloy electrodeposited from a sulfamate bath / Seo M.H., Kim J.S., Hwang W.S., Kim D.J., Hwang S.S., Chun B.S. // *Surface and Coatings Technology*. – 2004. – Vol.176 – P.135-140.
8. *Walsh F.C., Ponce de Leyn C.* Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol.259 – P.676-

697.

9. Sekar R., Jayakrishnan S. Effect of sulphonic acids on electrodeposition of nickel and its structural and corrosion behaviour // *Trans. Inst. Met. Finish.* – 2012. – Vol.90. – P.324-329.

10. Structure and properties of Ni–Co alloys electrodeposited from methanesulfonate electrolytes / Danilov F.I., Samofalov V.N., Sknar I.V., Sknar Yu.E., Baskevich A.S., Tkach I.G. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* – 2015. – Vol.51. – P.812-816.

11. Perspectives of development of X-ray analysis for material composition / Mikhailov I.F., Baturin A.A., Mikhailov A. I., Fomina L.P. // *Funct. Mater.* – 2016. – Vol.23. – P.5-14.

12. Шмелева Н.М. Контролер работ по металлопокрытиям. – М.: Металлургия, 1966. – 175 с.

13. Скарн І.В., Баскевич А.С., Данилов Ф.І. Структура никелевых гальванопокрытий, осажденных из метансульфоновых электролитов и их физико-механические свойства // *Вісник Харківського національного університету.* – 2009. – Том 17. – № 870. – С.292-295.

Поступила в редакцию 12.10.2016

THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF NI–P ALLOY ELECTRODEPOSITED FROM A METHANESULFONATE ELECTROLYTE

O.O. Savchuk, Yu.E. Sknar, I.V. Sknar, A.S. Baskevich, F.I. Danilov

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

The paper describes the influence of the electrolyte pH on the composition, structure, and some physicochemical and service properties of Ni–P alloy coatings obtained from a methanesulfonate electrolyte. An increase in the solution acidity results in an increase in the phosphorus content in the deposits. The coatings deposited from the methanesulfonate electrolytes contain less phosphorus than those obtained from sulfate electrolytes other conditions being equal. The X-ray diffraction study of Ni–P deposits obtained from the methanesulfonate electrolyte revealed that the alloy is a solid solution with the nickel crystal lattice, and the crystallite size is much smaller than that typical of «pure» nickel. An increase in the phosphorus content in deposits observed by increasing acidity of the electrolyte leads to the growth of the gloss of coatings that can be associated with the formation of a smoother surface with a smaller grain size. The gloss and internal stresses of the Ni–P deposits obtained from the methanesulfonate electrolyte are higher than those from a sulfate electrolyte; the microhardness values of coatings deposited from these electrolyte types are almost identical.

Keywords: nickel-phosphorus alloy; methanesulfonate electrolyte; sodium hypophosphite; structure; physicochemical properties; surface morphology.

REFERENCES

1. Murugan V.K., Jia Z., Syaranamual G.J., Gan C.L., Huang Y., Chen Z. An investigation into different nickel and nickel–phosphorus stacked thin coatings for the corrosion protection of electrical contacts. *Surface and Coatings Technology*, 2016, vol. 300, pp. 95-103.

2. Wolfgang E. Electrochemistry and microsystems. *Electrochimica Acta*, 2003, vol. 48, pp. 2857-2868.

3. Hou K.H., Jeng M.C., Ger M.D. A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni–P alloy coatings as plated. *Wear*, 2007, vol. 262, pp. 833-844.

4. Peeters P., Hoorn G.V.D., Daenen T., Kurowski A., Staikov G. Properties of electroless and electroplated Ni–P and its application in microgalvanics. *Electrochimica Acta*, 2001, vol. 47, pp. 161-169.

5. Hu C.C., Bai A. Influences of the phosphorus content on physicochemical properties of nickel–phosphorus deposits. *Materials Chemistry and Physics*, 2002, vol. 77, pp. 215-225.

6. Wang L., Gao Y., Xue Q., Liu H., Xu T. A novel electrodeposited Ni–P gradient deposit for replacement of conventional hard chromium. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 200, pp. 3719-3726.

7. Seo M.H., Kim J.S., Hwang W.S., Kim D.J., Hwang S.S., Chun B.S. Characteristics of Ni–P alloy electrodeposited from a sulfamate bath. *Surface and Coatings Technology*, 2004, vol. 176, pp. 135-140.

8. Walsh F.C., Ponce de Leon C. Versatile electrochemical coatings and surface layers from aqueous methanesulfonic acid. *Surface and Coatings Technology*, 2014, vol. 259, pp. 676-697.

9. Sekar R., Jayakrishnan S. Effect of sulphonic acids on electrodeposition of nickel and its structural and corrosion behavior. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2012, vol. 90, pp. 324-329.

10. Danilov F.I., Samofalov V.N., Sknar I.V., Sknar Yu.E., Baskevich A.S., Tkach I.G. Structure and properties of Ni–Co alloys electrodeposited from methanesulfonate electrolytes. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2015, vol. 51, pp. 812-816.

11. Mikhailov I.F., Baturin A.A., Mikhailov A.I., Fomina L.P. Perspectives of development of X-ray analysis for material composition. *Functional Materials*, 2016, vol. 23, pp. 5-14.

12. Shmeleva N.M., *Kontroler rabot po metallopokrytyam* [The controller of works in electroplating]. Metallurgiya, Moscow, 1966. 175 p. (in Russian).

13. Sknar I.V., Baskevich A.S., Danilov F.I. Структура никелевых гальванопокрытий, осажденных из метансульфоновых электролитов и их физико-механические свойства. [The structure of the nickel coatings deposited from methanesulfonate electrolytes and their physical-mechanical properties]. *Вісник Харківського національного університету*, 2009, vol. 17, no. 870, pp. 292-295. (in Russian).