

УДК 621.793.3:620.193

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ОСАЖДЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ Ni-P ПОКРЫТИЙ**И.В. Петухов^а, В.В. Семенова^б, Н.А. Медведева^а, В.А. Оборин^б**^аПермский государственный национальный исследовательский университет. 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15^бИнститут механики сплошных сред УрО РАН. 614061, г. Пермь, ул. Академика Королева, 1

E-mail: Petukhov-309@yandex.ru

Рост, топографию и шероховатость Ni-P покрытий, полученных методом химического осаждения, исследовали методом интерференционной микроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Время осаждения покрытий изменяли от 20 до 90 мин. при плотности загрузки 0,4–0,5 дм²/л. Установлено, что формирование Ni-P покрытий происходит по механизму слоистого роста, покрытия имеют сглаженный микрорельеф. При времени осаждения 40 мин. распределение сфероидов по размерам подчиняется нормальному закону. При увеличении времени осаждения распределение сфероидов по размерам отклоняется от нормального закона из-за перекрытия сфероидов, снижения концентрации разряжающихся ионов, уменьшения рН раствора и пассивации поверхности.

Ключевые слова: химическое никелирование; Ni-P покрытия; механизм роста покрытия

Никель-фосфорные покрытия находят широкое применение во многих отраслях машиностроения и приборостроения. Достоинством Ni-P покрытий является возможность нанесения на изделия сложных конфигураций (а также внутренние полости и каналы изделия, что практически невозможно реализовать при гальваническом нанесении). Данные покрытия применяются для никелирования крупногабаритной аппаратуры, для покрытия непроводящих материалов, пластмасс, стекла, керамики, для создания разделительных слоев, тонких металлических пленок, играющих роль проводников, магнитных пленок при создании различных микроэлектромеханических систем (MEMS), для светоотражающих поверхностей, а также для придания поверхности блеска. При использовании покрытий в данных областях к их шероховатости предъявляются определенные требования. В этом случае покрытия должны иметь строго определенную микрошероховатость поверхности.

Микрорельеф Ni-P покрытий определяется тем, что в процессе осаждения на поверхности

формируются сфероиды. В данной работе было исследовано влияние времени осаждения на процессы формирования никель-фосфорных покрытий.

Методика эксперимента

Осаждение Ni-P покрытий осуществляли при температуре 358 К в термостатируемых условиях из растворов, следующего состава, (М): NiCl₂-0,12; NaH₂PO₂-0,114; CH₃COONa-0,12; рН 4,5.

Покрытия осаждали на тщательно отполированные образцы из стали 20Х13. Механическая полировка проводилась с использованием полировальной машины марки «STRUERS LaboPol-2». Скорость вращения пробоподготовительного диска диаметром 250 мм составляла 250 или 500 об./мин. Первоначально полирование проводилось на шлифовальных кругах «Sic-Paper» класса 1000÷220, что соответствует диаметру зерна 50÷10 мкм. Далее использовали алмазные суспензии DiaPro с размером частиц от 9 до 1 мкм компании Struers.

Предварительная подготовка поверхности подложки заключалась в обезжиривании венской известью, промывании дистиллированной водой, декапировании в

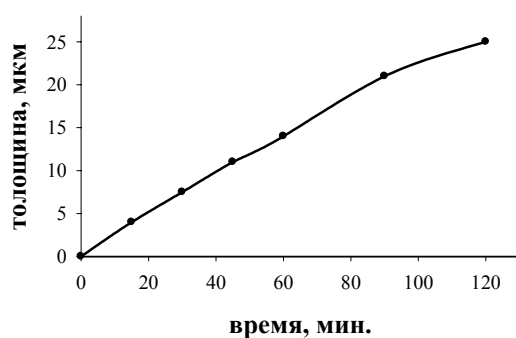
соляной кислоте (1:1) в течение 30 с. Плотность загрузки $\sim 0,4-0,5 \text{ дм}^2/\text{л}$.

Исследование топографии, микрошероховатости покрытий осуществляли на интерференционном микроскопе-бесконтактном профилометре «New View-5000» фирмы Zygo, который позволяет получать цифровые фотографии поверхности с достаточно высоким разрешением.

Полученный трехмерный цифровой образ можно отображать различными способами: в виде топографической карты (высота отображается цветом), карты наклонов (карты градиентов), 3D-изображения. На топографической карте можно проводить различные сечения, вдоль которых строится профиль поверхности. Использовалось увеличение до $\times 1600$, вертикальное разрешение прибора составляет $- 0,1 \text{ нм}$. Обработка полученных микропрофилей заключалась в анализе следующих параметров шероховатости поверхности покрытий: PV – максимальный перепад высот между самой верхней и самой нижней точками поверхности профиля; R_a – шероховатость, rms – среднее квадратичное отклонение от центральной линии, R_z – среднее абсолютное значение пяти самых высоких пиков и пяти самых глубоких впадин.

Кроме того, непосредственно из полученных микропрофилей находили средние значения радиусов (\bar{r}), высот сферолитов (\bar{h}) и среднее значение

отношения этих величин $\left(\frac{\bar{r}}{\bar{h}}\right)$.



а

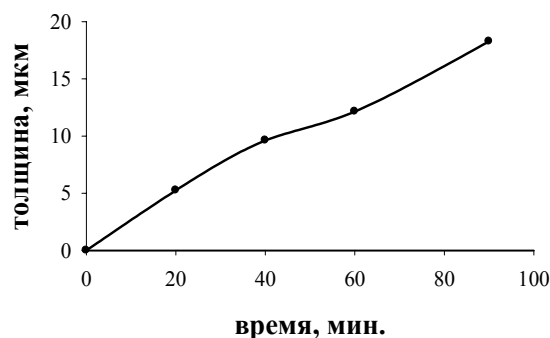
Анализ полученных результатов проводился с использованием пакета MS Excel 2010. При расчетах доверительных интервалов доверительная вероятность была принята равной 0,95.

Для уточнения закономерностей роста Ni-P покрытий были проведены исследования методом атомно-силовой микроскопии с помощью многофункционального зондового микроскопа Ntegra spectra компании НТ-МДТ. Использовался контактный метод исследования.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Первоначально были проведены исследования зависимости скорости осаждения Ni-P покрытий из раствора химического никелирования ($\text{pH}=4,5$) от времени осаждения при температуре 358 К (рис.1) В качестве подложки использовали Ni фольгу. Скорость осаждения покрытий зависит от продолжительности осаждения (рис. 1, а). Видно, что толщина покрытий линейно возрастает во времени (рис. 1, а), следовательно, в течение 1,5 ч. не происходит существенного изменения состава и pH раствора.

С повышением времени осаждения до 2 ч. зависимость толщины покрытий от времени становится нелинейной (рис. 1, а), что обусловлено частичной «выработкой» раствора никелирования.



б

Рис.1. Зависимость толщины Ni-P покрытий от времени осаждения при температуре 358 К; pH =4,5; плотность загрузки $- 0,4-0,5 \text{ дм}^2/\text{л}$ на различных подложках: а – никелевая фольга, б – сталь

Проведенные исследования позволили выбрать время осаждения покрытия, в течение которого состав раствора изменялся незначительно. Правильность выбранного

временного интервала подтверждается результатами, представленными на рис. 1, б.

Для изучения процессов роста Ni-P покрытий применялась стальная основа. На рис. 2 представлены топография и микрорельеф поверхности подложки (сталь

20X13), на которую проводилось осаждение, после полировки на алмазной пасте. Полированная стальная поверхность имела следующие параметры: Ra=4,0 нм, rms=5,0 нм, PV=37,7 нм, Rz=24,9 нм.

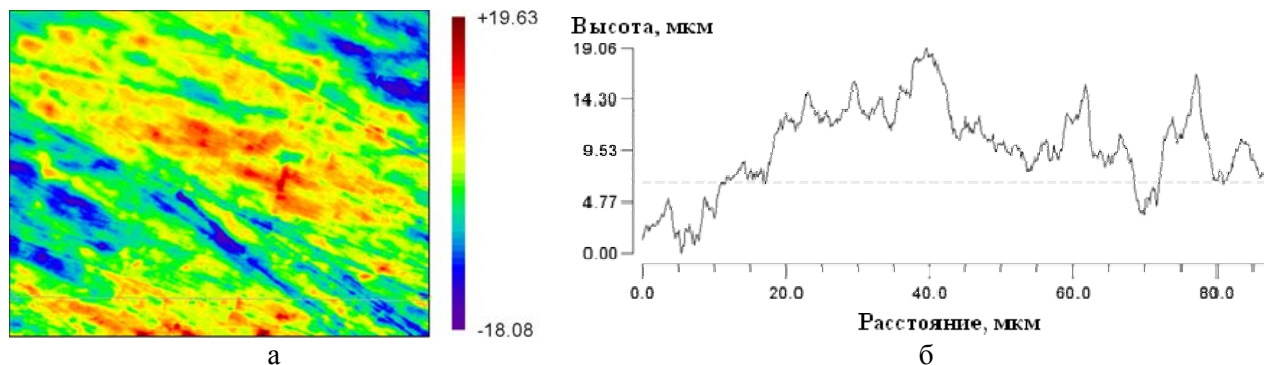


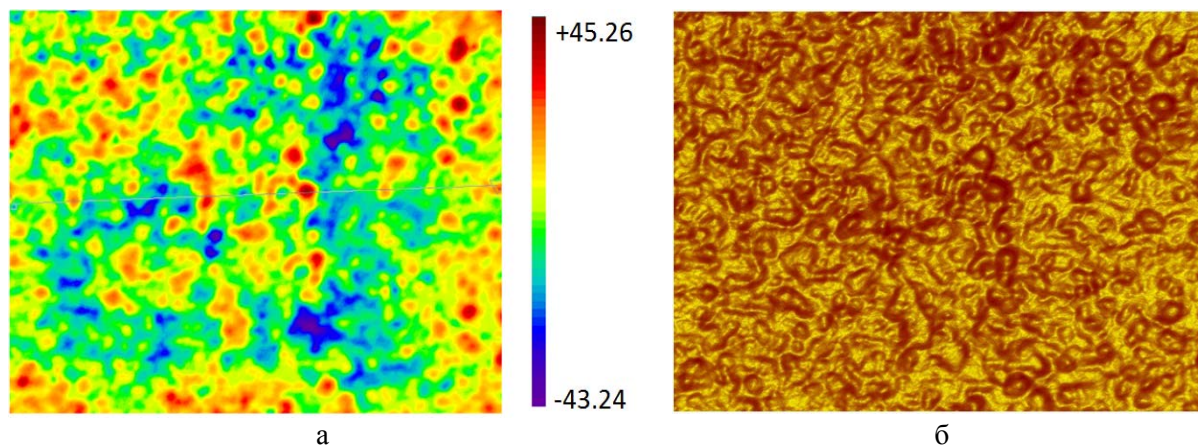
Рис. 2. Топография и микрорельеф подложки: а – топографическая карта высот, б – микропрофиль вдоль выделенного направления

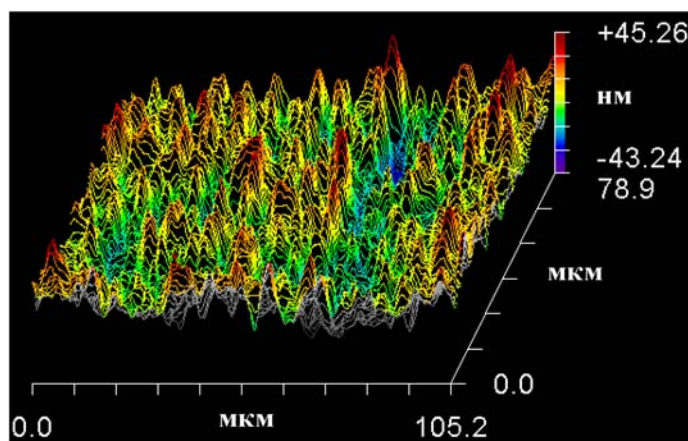
Данные величины указывают на то, что поверхность подложки была достаточно хорошо отполирована, хотя на топографической карте высот местами просматриваются протяженные полосы, образовавшиеся при полировке стали.

Осаждение Ni-P покрытий осуществляли в растворе химического никелирования в течение 20, 40, 60 и 90 мин. Топография и микрорельеф покрытий, полученных при

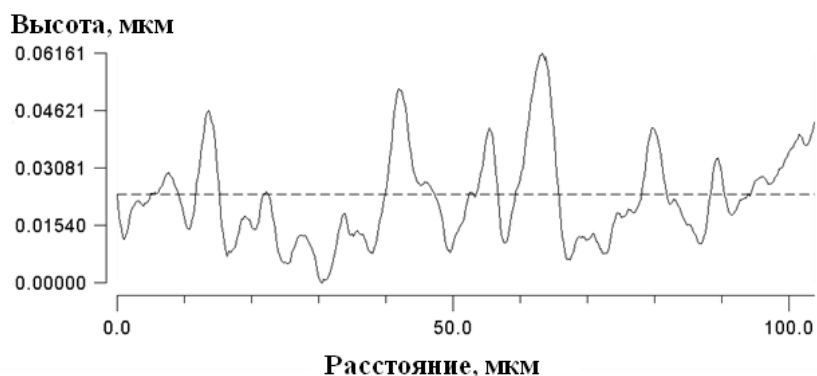
осаждении в течение 40 мин. представлены на рис. 3.

Сопоставление микрофотографий и профилограмм указывает на увеличение размеров, формируемых сфероидов с увеличением времени осаждения. Количественные параметры шероховатости покрытий в зависимости от времени осаждения представлены в табл.1.





в



г

Рис. 3. Топография и микрорельеф подложки: а – топографическая карта высот, б – карта градиентов; в – 3D изображение поверхности; г – микропрофиль вдоль выделенного направления. Время осаждения 40 минут

Сравнение средних значений параметров R_a , gms , R_z , PV указывает на то, что в интервале от 20 до 60 мин. шероховатость поверхности несколько увеличивается, это обусловлено ростом сфероидов. Параметры R_a и gms характеризуют среднюю шероховатость покрытий, тогда как параметры R_z и PV указывают на наличие

заметных отклонений от средней линии профиля. С увеличением времени осаждения до 90 мин. параметры шероховатости снижаются, это может быть обусловлено подкислением у фронта роста покрытия, и как следствие – некоторым снижением скорости осаждения и сглаживанием микрорельефа.

Таблица 1

Параметры микрошероховатости Ni-P покрытий, полученных при различном времени осаждения

Время, мин	R_a^* , нм	gms , нм	R_z , нм	PV , нм
20	7,3±1,2	9,5±1,4	88,4±19,9	119,7±25,4
40	8,4±0,4	10,7±0,6	58,2±9,3	86,7±7,7
60	8,5±2,1	10,8±2,6	54,7±23,9	81,1±17,4
90	5,8±0,3	7,4±0,3	53,5±9,6	80,4±15,7

Сглаживание шероховатости со снижением рН раствора никелирования наблюдалось и ранее [1]. Низкая плотность загрузки раствора и относительно невысокая скорость осаждения приводят к тому, что параметры, указывающие на возможные флуктуации в процессе роста R_z и PV остаются почти постоянными. В тоже время, поверхность покрытия по параметрам шероховатости удовлетворяет 14-му классу чистоты

обработки [2], для которого значения R_a находятся в пределах 8 нм.

Поскольку процесс роста покрытия происходит путем образования сфероидов, дальнейшая обработка результатов заключалась в нахождении средних значений высоты (\bar{h}), радиуса сфероидов (\bar{r}) и отношения этих параметров $\left(\frac{\bar{r}}{\bar{h}}\right)$ (рис. 4) из профилограмм.

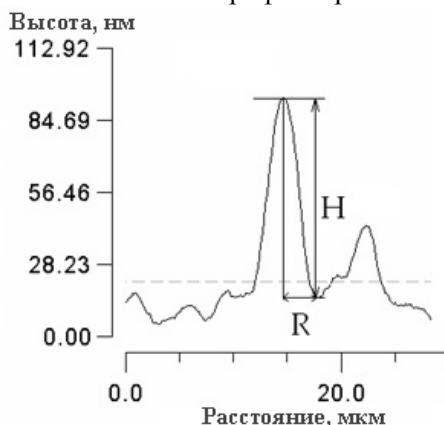


Рис. 4. Схема обработки профилограмм

Средние значения для каждой из скоростей были получены усреднением по выборке, состоящей из 120–220 экспериментальных

значений. Результаты обработки представлены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры, характеризующие размеры сфероидов и скорости их роста в вертикальной плоскости и плоскости подложки

Время, мин.	\bar{r} , мкм	\bar{h} , нм	$\left(\frac{\bar{r}}{\bar{h}}\right)$	V_r , нм/с	V_b , нм/с
20	1,21±0,07	11,2±0,9	123±8	945±56	8,7±0,7
40	3,29±0,19	22,9±1,9	163±12	1149±68	8, ±0,7
60	2,77±0,14	21,2±1,5	143±9	880±46	6,7±0,4
90	2,23±0,13	26,3±2,0	108±26	573±33	6,8±0,5

При времени осаждения 20 мин. средние размеры сфероидов очень малы. Можно предположить, что для образования сфероидов требуется индукционный период. Радиус сфероидов с увеличением толщины покрытия проходит через максимум при времени осаждения 40 мин. Высота сфероидов увеличивается со временем осаждения. Эти тенденции в изменении размеров сфероидов приводят к тому, что

максимальное отношение $\left(\frac{\bar{r}}{\bar{h}}\right)$ наблюдается при времени осаждения 40 минут. Следовательно, при этом времени осаждения сфероиды наиболее вытянуты в плоскости подложки.

Полагая, что процесс роста сфероидов происходит по механизму слоистого роста, были определены средние скорости роста сфероидов в плоскости подложки (V_r) и в

вертикальной плоскости (V_v) (табл. 2). Их расчет проводился исходя из следующих предположений:

1. Сфероид принимался за шаровой сегмент, объем которого равен:

$$V_{ш.с.} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot h \cdot (3r^2 + h^2)$$

2. На поверхности, занимаемой сфероидом, на площади равной площади основания шарового сегмента, не происходило никаких других процессов роста, кроме роста данного сфероида. Перекрывание сфероидов в процессе роста не учитывалось.
3. Формирование большей части сфероидов происходило по механизму слоистого роста.
4. Первый двумерный слой (зародыш) формировался в центре окружности основания шарового сегмента.
5. Скорость осаждения покрытия в том месте, где рос сфероид, незначительно отличалась от средней скорости осаждения, рассчитанной из увеличения массы осадка за фиксированное время.

Далее для каждого сфероида находилась «эффективная» средняя высота:

$$h' = \frac{V_{ш.с.}}{S} = \frac{V_{ш.с.}}{\pi r^2}$$

Время роста сфероида рассчитывали по уравнению

$$t = \frac{h'}{V}$$

где V – скорость осаждения покрытия, а скорости роста по горизонтали и по вертикали составляли:

$$V_r = \frac{r}{t}, V_s = \frac{h}{t}$$

Малые размеры сфероидов при времени осаждения 20 мин обусловлены тем, что в процессе роста покрытия не установился стационарный режим роста покрытия. С увеличением времени осаждения до 40 мин. система достигает стационарного состояния, увеличивается как радиус покрытий, так и их высота. В тоже время скорость роста сфероидов в плоскости подложки и вертикальном направлении при увеличении

времени осаждения изменяется слабо (табл. 2).

При времени осаждения 60 мин. уменьшается радиус сфероидов (табл. 2) – это, вероятно, происходит в результате усиления процессов перекрывания сфероидов. Возможно, начинает сказываться некоторое снижение концентрации разряжающихся ионов и снижение рН, и, соответственно, буферной емкости раствора химического никелирования. Перечисленные процессы приводят к снижению обеих скоростей роста сфероидов.

В наибольшей степени эти процессы проявляются при времени осаждения 90 мин. Подкисление раствора химического никелирования вызывает увеличение содержания фосфора в покрытиях, усиливает процессы пассивации поверхности. Подкисление раствора химического никелирования снижает потенциал химического никелирования и перенапряжение выделения никеля, что, вероятно, и вызывает заметное снижение скорости роста сфероидов в плоскости подложки (почти в два раза, табл. 2). В результате этих процессов заметно снижается средний радиус сфероида. Подкисление раствора, снижение концентрации ионов никеля и процессы пассивации незначительно сказываются на скорости роста в вертикальном направлении (скорости образования новых двумерных слоев). Сфероиды, полученные при времени осаждения 90 мин., имеют минимальное значение отношения r/h . Тенденция к росту данного параметра, как было показано ранее, имеет место при снижении концентрации ионов никеля в растворе [3].

Снижение плотности загрузки в процессе осаждения покрытия (с 1,5 до 0,44 $\text{дм}^2/\text{л}$) приводит к снижению всех контролируемых параметров микрошероховатости [1], а также заметному увеличению скорости роста в плоскости подложки (почти в два раза). Эта скорость наиболее чувствительна к концентрации ионов никеля в растворе.

Далее для каждого времени осаждения были получены гистограммы распределения сфероидов по размерам (отдельно были построены гистограммы распределения по r и h), и распределения отношения этих величин (r/h). Количество интервалов (k) при построении гистограмм определяли с

использованием полуэмпирической формулы [4]

$$k = 1 + 3,2 \cdot \lg n ,$$

где n – объем выборки.

На рис. 5–6 представлены гистограммы распределения величин r , h и отношений r/h для покрытия, полученного при времени осаждения 40 и 90 мин.

Для того чтобы оценить соответствие полученных распределений нормальному закону были рассчитаны значения коэффициентов эксцесса (γ_1^*), асимметрии (γ_2^*) и допустимые для нормального распределения значения этих коэффициентов [4]:

$$|\gamma_1^*| \leq \gamma_{1,норм.}^* \quad \text{и} \quad |\gamma_2^*| \leq \gamma_{2,норм.}^*$$

Максимальные допустимые значения коэффициентов эксцесса ($\gamma_{1,норм.}^*$) и

асимметрии ($\gamma_{2,норм.}^*$) рассчитывали по следующим формулам [4]:

$$\gamma_{1,норм.}^* = 3\sqrt{D(\gamma_1^*)} \quad \text{и}$$

$$\gamma_{2,норм.}^* = 5\sqrt{D(\gamma_2^*)}$$

где $D(\gamma_1^*)$ и $D(\gamma_2^*)$ – дисперсии этих величин, которые находили из следующих уравнений:

$$D(\gamma_1^*) = \frac{6(n-1)}{(n+1)(n+3)} \quad \text{и}$$

$$D(\gamma_2^*) = \frac{24n(n-2)(n-3)}{(n+1)^2(n+3)(n+5)}$$

В табл. 3–5 представлены результаты проведенных расчетов для образцов, полученных при различных временах осаждения.

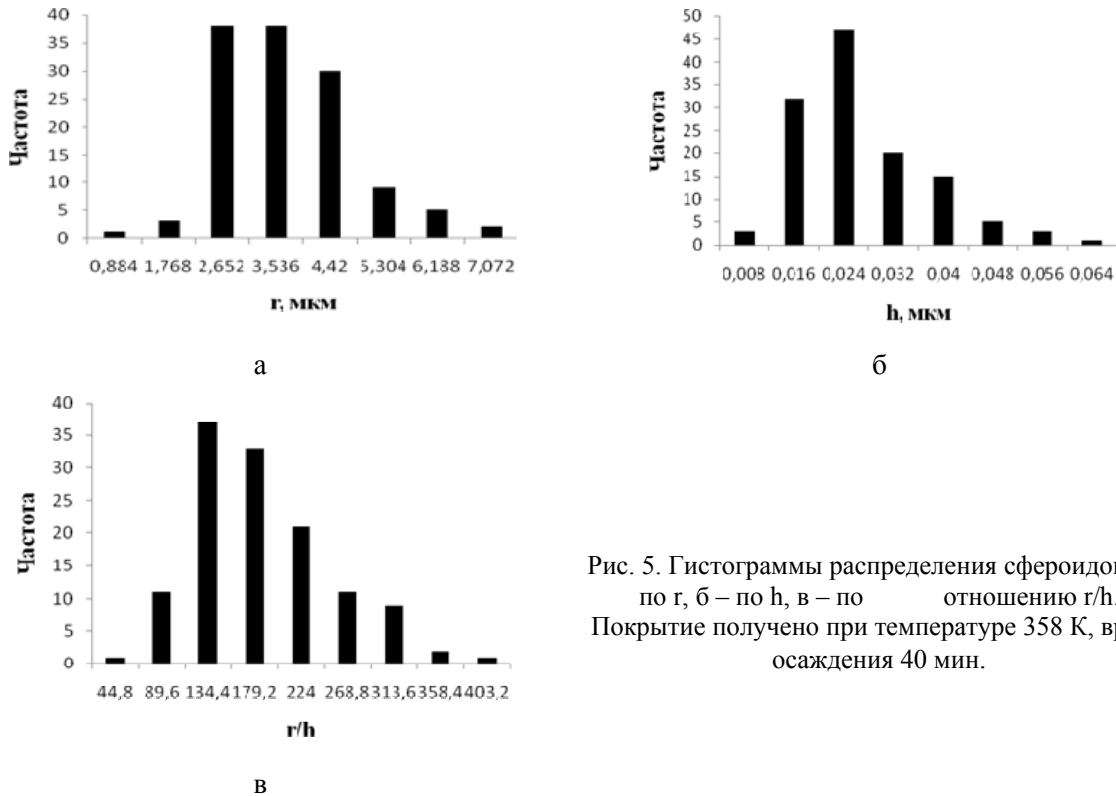


Рис. 5. Гистограммы распределения сфероидов: а – по r , б – по h , в – по отношению r/h . Покрытие получено при температуре 358 К, время осаждения 40 мин.

Анализ гистограмм и результатов статистической обработки указывает на следующее. При времени осаждения 20 мин. только распределение радиусов сфероидов соответствует нормальному закону. Распределения сфероидов по высоте и по отношению r/h далеки от нормального закона. Распределение сфероидов по высотам имеет

крайне высокий коэффициент эксцесса и коэффициент асимметрии, значительно превышающий нормальное значение (табл. 4). Распределение сфероидов по параметру r/h характеризуется отрицательным коэффициентом асимметрии (табл. 5). Коэффициент эксцесса для данного параметра намного выше нормального значения.

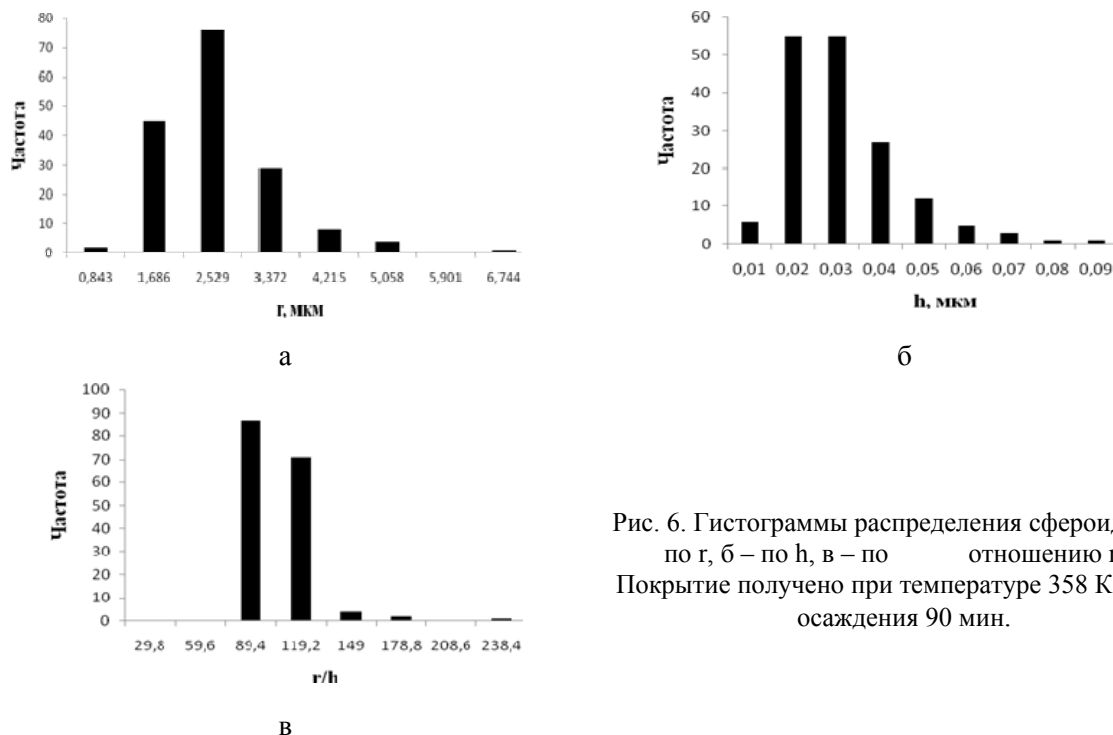


Рис. 6. Гистограммы распределения сфероидов: а – по r, б – по h, в – по отношению r/h. Покрытие получено при температуре 358 К, время осаждения 90 мин.

Увеличение продолжительности времени осаждения до 40 мин. приводит к более равномерному распределению сфероидов по размерам. Из обсуждаемых параметров только коэффициент эксцесса превышает значения характерные для нормального распределения. При времени осаждения 60 мин. равномерность распределения несколько ухудшается (рис. 5), распределения сфероидов по размерам характеризуются повышенными, по сравнению с нормальным законом коэффициентами эксцесса.

Дальнейшее увеличение времени осаждения (90 мин.) существенно ухудшает равномерность распределения сфероидов по размерам (рис. 6) Если коэффициент асимметрии распределения радиусов и высот сфероидов, соответствуют нормальному распределению, то коэффициент эксцесса для распределения сфероидов по размерам во много раз превышает «нормальные» значения (табл. 3–5).

Таблица 3

Статистические параметры распределения сфероидов по радиусам

Время, мин.	r сфероидов, мкм	γ_1^*	γ_2^*	n	$\gamma_1^*_{\text{норм}}$	$\gamma_2^*_{\text{норм}}$
20	1,21±0,07	0,20	0,08	215	0,50	1,61
40	3,29±0,19	0,78	0,70	126	0,64	2,06
60	2,77±0,14	1,76	0,81	142	0,60	1,94
90	2,23±0,13	4,96	1,62	165	0,56	1,82

Таблица 4

Статистические параметры распределения сфероидов по высотам

Время, мин.	h слоя, нм	γ_1^*	γ_2^*	n	$\gamma_1^*_{\text{норм}}$	$\gamma_2^*_{\text{норм}}$
20	11,17±0,87	27,33	4,22	215	0,50	1,61
40	22,92±1,85	1,37	1,07	126	0,64	2,06

60	21,22±1,46	1,10	0,90	142	0,60	1,94
90	26,33±2,03	3,05	1,49	165	0,56	1,82

Таблица 5

Статистические параметры распределения сфероидов по отношению r/h

Время, мин.	r/h	γ_1^*	γ_2^*	n	$\gamma_1^*_{\text{норм}}$	$\gamma_2^*_{\text{норм}}$
20	123±8	4,05	-2,20	215	0,50	1,61
40	163±12	0,35	0,82	126	0,64	2,06
60	143±9	1,66	0,81	142	0,60	1,94
90	108±26	28,84	4,17	165	0,56	1,82

Суммируя результаты статистической обработки распределения растущих сфероидов по размерам можно прийти к следующим заключениям:

1. Неравномерное распределение сфероидов по размерам при продолжительности осаждения 20 мин. связано с тем, что к данному моменту времени еще не устанавливается стационарный режим осаждения. На это также указывают малые средние размеры растущих сфероидов.

2. При продолжительности осаждения 40 и 60 мин. распределения сфероидов по размерам наиболее близки к нормальному закону. В данном временном интервале процесс роста протекает стационарно.

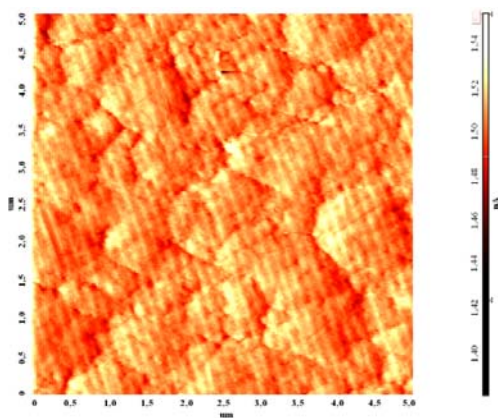
3. При времени осаждения 90 мин. распределение сфероидов по размерам вновь заметно начинает отличаться от нормального закона, поскольку в результате осаждения снижается pH раствора, концентрация ионов никеля. Это приводит к возрастанию явлений пассивации роста сфероидов и к их неравномерному распределению.

Для дальнейшего уточнения закономерностей роста Ni-P покрытий были проведены исследования методом атомно-силовой микроскопии. Использовался контактный метод исследования. Поскольку метод интерференционной микроскопии имеет невысокое разрешение по горизонтали ($\geq 0,5$ мкм) представляло интерес исследовать топографию поверхности более чувствительным методом.

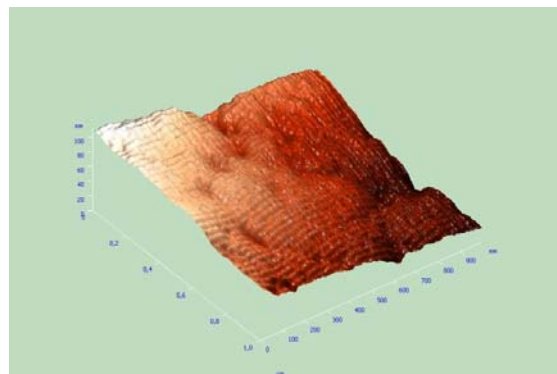
При более высоком разрешении выявляются и более мелкие образования – «сфероиды», размер которых может составлять всего 0,2–0,3 мкм и образование которых нельзя было зарегистрировать методом интерференционной микроскопии (рис. 7, а).

Данное изображение получено с использованием метода постоянной силы и регистрируемый сигнал пропорционален высоте сканируемой поверхности.

Большее разрешение позволяет детализировать топографию отдельных сфероидов (рис. 7, б).



а



б

Рис. 7. Изображение поверхности Ni-P покрытия, полученной методом атомно-силовой микроскопии. Толщина покрытия – 12 мкм

На изображении представлены сфероиды, размер которых составляет менее 1 мкм, высота – несколько десятков нанометров, что совпадает с результатами профилометрии. Наблюдаемые на поверхности покрытия углубления – это, вероятно, участки растущей поверхности, временно заблокированные пузырьками водорода.

что обусловлено перекрыванием сфероидов, снижением концентрации разряжающихся ионов и уменьшением pH раствора.

5. Методом АСМ была проведена детализация топографии растущих Ni-P покрытий и выявлены более мелкие сфероиды, размер которых составляет 0,2–0,3 мкм.

Выводы

1. Методом интерференционной микроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ) изучены процессы роста, изменения топографии и шероховатости Ni-P покрытий при изменении времени осаждения от 20 до 90 мин. при плотности загрузки 0,4–0,5 дм²/л.

2. Установлено, что Ni-P покрытия имеют сглаженный микрорельеф, образующиеся на поверхности сфероиды вытянуты в плоскости подложки (отношение $t/h > 100$).

3. Наиболее близко распределение сфероидов по размерам к нормальному закону при времени осаждения 40 мин.

4. При времени осаждения свыше 40 мин. формируются сфероиды, распределение которых отклоняется от нормального закона,

Список литературы

1. Петухов И.В. Влияние концентрации компонентов раствора химического никелирования на процесс формирования на топографию и микрорельеф Ni-P покрытий // Электрохимия. 2008. Т.44, вып. 2. С.110.

2. Карташев А. И. Шероховатость поверхности и методы ее измерения. М.: Изд-во Стандартов, 1964. 164 с.

3. Петухов И.В., Медведева Н.А., Мушинский С.С., Набиуллина М.Р. О причинах «разложения» растворов химического никелирования // Ползуновский вестник. 2009. Вып. 3. С.159.

4. Ахназарова С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии М.: Высшая школа, 1978. 319 с.

EFFECT OF DEPOSITION TIME ON THE FORMATION OF Ni-P COATINGS

I.V. Petukhov^a, V.V. Semenova^a, N.A. Medvedeva^a, V.A. Oborin^b

^aPerm State University. 15, Bukirev st., Perm, 614990

^bInstitute of Continuous Media Mechanics UB RAS. 1, Academ. Koroleva st., Perm, 614013

E-mail: Petukhov-309@yandex.ru

The growth, topography and roughness of Ni-P coatings obtained by the electroless nickel plating were investigated by using the methods of the interference microscopy and atomic-force microscopy (AFM). The plating time of coatings ranged from 20 to 90 minutes at loading density 0,4-0,5 dm²/l. It has been found that the formation of Ni-P coatings occur by the lateral growth mechanism and they have smoothed microrelief. When the plating time is 40 minutes the distribution of spheroids in size obeys the normal law. With a further increase of plating time distribution of the spheroids in size deviates from the normal law that is due to the overlap of the spheroids, decrease of the concentration of discharging ions as well as pH of the solution and the phenomena of surface passivation.

Keywords: the electroless nickel plating; Ni-P coatings; the mechanism of coating growth