

МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ПАЛЛАДИЕВОГО ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ

В. Ю. Кулаков¹, Ю. В. Литовка¹, А. О. Жигачев²

*Кафедра «Системы автоматизированной поддержки принятия решений»
ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (1); kulakov89@gmail.com;
кафедра «Теоретическая и экспериментальная физика»,
ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет
им. Г.Р. Державина» (2), г. Тамбов*

Ключевые слова и фразы: износостойкость; коэффициент трения; наномодифицированные покрытия; палладиевые покрытия; твердость; шероховатость.

Аннотация: Представлены основные достоинства, недостатки, а также области применения палладиевых покрытий. Описан технологический процесс получения наномодифицированных палладиевых покрытий, включая подготовку образцов и использование нанодобавок. Приведено описание методик измерения шероховатости, исследования механических свойств путем царапания углом алмазного индентора Берковича, а также исследования микроструктуры палладиевых покрытий путем снятия дифракционной картины. Представлены результаты измерения шероховатости, микроструктуры и механических свойств палладиевых покрытий, и осуществлена попытка их обоснования. Выявлено влияние концентрации нанодобавок на свойства наномодифицированных палладиевых покрытий, а также представлены концентрации нанодобавок, оказывающие наилучшее влияние на свойства палладиевых покрытий.

Обозначения

b – ширина царапины, мкм;	k – коэффициент характеристики напряжений;
c – концентрация УНМ в электролите, мг/л;	l – дистанция, пройденная пучком в материале, м;
C – концентрация углерода в покрытии, %;	pH – водородный показатель;
D_k – катодная плотность тока, А/дм ² ;	R – радиус сферического затупления кончика индентора, нм;
E^* – приведенный модуль Юнга материала покрытия, Н/м ² ;	R_q – среднеквадратическая шероховатость поверхности, мкм;
f – величина, аналогичная коэффициенту трения;	R_z – высота неровностей профиля по десяти точкам, мкм;
F_n – нормальная нагрузка, мН;	T – сдвиговое напряжение на границе покрытие–подложка, Н/м ² ;
$f_{п}$ – сопротивление пластическому деформированию;	λ – длина волны, м;
f_c – сопротивление скольжению;	β – уширение пика, рад;
F_a – сила адгезионного взаимодействия материала покрытия с подложкой, Н;	ε – величина изотропных микронапряжений;
F_T – тангенциальная сила сопротивления движению, Н;	θ – угол падения пучка, град;
$H_{\nabla F_n}$ – твердость материала для пирамидальных инденторов, кгс/мм ² ;	μ – массовый коэффициент ослабления пучка, см ² /г;
I, I_0 – текущая и начальная интенсивности пучка соответственно, Вт/м ² ;	ρ – плотность материала, г/см ³ ;
K, n – постоянные, зависящие от формы индентора;	τ – размер кристаллита, м.

Введение

Высокие механические свойства, хорошая коррозионная стойкость и удовлетворительная электропроводность палладия обеспечили ему широкое применение в электротехнической промышленности для покрытия контактов электронной аппаратуры. Износостойкость палладиевых покрытий в 15–20 раз выше, чем серебряных. Пористость при толщинах более 5 мкм практически равна нулю. Электропроводность в семь раз ниже, чем серебряных покрытий, однако она не меняется даже при длительном нагревании до 300 °С. К недостаткам палладиевых покрытий можно отнести микротрещиноватость – внутренние напряжения в них могут достигать 7000 кгс/см². Кроме того, водород, адсорбируемый покрытием палладия, ухудшает прочность сцепления с металлом подложки [1]. Таким образом, актуальной является задача улучшения качества палладиевых покрытий, одним из способов решения которой является нанесение наномодифицированных палладиевых гальванических покрытий [2, 3].

В статье рассматривается влияние концентрации нанодобавок на микроструктуру и механические свойства наномодифицированных палладиевых покрытий. Целью работы является улучшение механических свойств палладиевых покрытий методом их модификации нанокремневыми добавками.

Получение образцов палладиевых покрытий

В ходе экспериментов по нанесению покрытий использовались медные образцы площадью 1,5 см². Подготовка образцов включала в себя: обезжиривание в спирто-нефрасовой смеси в течение 10 мин при температуре 15...30 °С; сушку на воздухе 20...30 мин при температуре 15...30 °С; монтаж деталей на медную проволоку; обезжиривание щелочное в течение 5...15 мин при температуре 60...70 °С; промывку теплой проточной водой; промывку холодной проточной водой; обезжиривание венской известью с помощью ватно-бязевого тампона; промывку холодной проточной водой; промывку в ультразвуковой установке дистиллированной водой при температуре 18...25 °С в течение 5 мин; активацию химическую в растворе HCl концентрации 50...100 г/л в течение 1...2 мин при температуре 15...25 °С; промывку холодной проточной водой; промывку дистиллированной водой; активацию химическую в натрии цианидом техническом концентрации 50...100 г/л в течение 6...12 с при температуре 15...30 °С; промывку холодной дистиллированной водой; электрохимическое меднение покрытия толщиной 1...3 мкм с использованием медного анода (анод: катод = 2:1) при $D_k = 0,3...2$ А/дм², температуре 15...55 °С с загрузкой под током; промывку в уловителе циана в воде дистиллированной; промывку холодной проточной водой; промывку горячей проточной водой температурой 70...90 °С; обдувку; сушку в сушильном шкафу при температуре 95...105 °С; контроль массы; активацию химическую в растворе HCl в течение 1...2 мин при температуре 15...30 °С; промывку холодной проточной водой; промывку дистиллированной водой; серебрение электрохимическое предварительное с использованием никелевого анода в течение 1...3 мин при $D_k = 1...2$ А/дм² и температуре 18...25 °С; серебрение электрохимическое цианистое с использованием серебряного анода (анод: катод = 2:1) при $D_k = 0,2...0,4$ А/дм² и температуре 18...30 °С; промывку в уловителе № 1 (дистиллированная вода); промывку в уловителе № 2; промывку в уловителе № 3; промывку холодной проточной водой; сушку сжатым воздухом; сушку в сушильном шкафу; контроль массы; активацию химическую в растворе HCl концентрации 50...100 г/л в течение 1...2 мин; промывку холодной проточной водой; промывку холодной непроточной дистиллированной водой.

Палладирование электрохимическое осуществлялось с использованием электролита pH = 9,0...9,1, в состав которого входили: аммоний хлористый химически чистый 15...18 г/л, аммиак водный 25 %, кислота протальбиновая 0,1...0,2 г/л. Анод выполнен из платины (анод: катод = 3:1). Электрохимическое осаждение происходило при температуре 24...25 °С и $D_k = 0,1...0,4$ А/дм². В процессе осаждения катодная плотность тока поэтапно изменялась, а именно: в первые 0,5...1 мин составляла 0,4 А/дм², следующие 15 мин – 0,2 А/дм²; 60 мин – 0,15 А/дм²; 120 мин – 0,1 А/дм²; 90 мин – 0,08 А/дм². При этом скорость осаждения составляла 3...5 мкм/ч.

Корректировка технологического процесса в случае использования нанодобавок заключалась в добавлении в электролит палладирования углеродного наноматериала «Таунит» в концентрации 45...70 мг/л и последующем диспергировании полученной смеси при помощи ультразвукового диспергатора с частотой 22 кГц, амплитудой 80 мкм и интенсивностью звука 786 Вт/см² в течение 10 мин непосредственно перед процессом электрохимического осаждения палладия. Углеродный наноматериал «Таунит» (далее – УНМ) синтезирован методом каталитического пиролиза природного газа на Ni/Mg-катализаторе при атмосферном давлении и температуре 620 °С в ООО «НаноТехЦентр» в г. Тамбове, многостенные углеродные трубки которого имели диаметр ~20...50 нм и длину ~10 мкм.

Окончательная обработка образцов после нанесения палладиевого покрытия включала в себя: промывку в уловителе № 1; промывку в уловителе № 2; промывку холодной проточной водой; промывку горячей проточной водой при температуре 70...90 °С в течение 0,5...1 мин; обдувку сухим сжатым воздухом; сушку в сушильном шкафу в течение 20...30 мин при температуре 96...105 °С; контроль массы; термическую обработку в течение 60 мин при температуре 190...210 °С.

Определение шероховатости палладиевых покрытий

В целях определения влияния концентрации УНМ в электролите на шероховатость полученного палладиевого гальванического покрытия все образцы исследовались на специализированной установке, где они подвергались износу щеткой, совершающей возвратно-поступательные движения по поверхности покрытия. Износ образцов осуществлялся в течение 1, 5 и 10 мин. Для измерения шероховатости образцов использовался профилометр Veeco NT 9080. Шероховатость измерялась в центральной части образцов на произвольно выбранных трех областях размером 460×615 мкм. Для каждого образца получались значения высоты неровностей поверхности Rz по десяти точкам и среднеквадратической шероховатости поверхности Rq . Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Шероховатость палладиевого покрытия при различном времени износа и концентрации УНМ в электролите

с, мг/л	Rz/Rq , нм, при различном времени износа, мин		
	1	5	10
0	1340/190	1420/211	1350/183
45	1380/181	1180/181	912/142
60	1190/184	1230/207	1090/146
70	1250/191	1460/200	1200/166

Таким образом, наименьшая шероховатость достигалась на образцах покрытий, полученных при концентрации 45 мг/л УНМ в электролите. Результаты также показывают прогрессирующее уменьшение шероховатости наномодифицированных покрытий с увеличением времени их износа.

Исследование механических свойств палладиевых покрытий

Механические свойства палладиевых покрытий исследовались методом царапания с помощью наноиндентометра Nanoindenter G200. Царапина наносилась углом алмазного индентора Берковича, имеющего радиус сферического затупления кончика $R = 20$ нм, при постоянной скорости царапания 10 мкм/с.

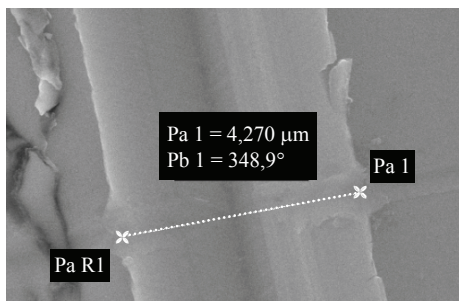


Рис. 1. Внешний вид царапины на наномодифицированном палладиевом покрытии

На рисунке 1 представлен внешний вид царапины на наномодифицированном палладиевом покрытии, полученном при концентрации 45 мг/л УНМ в электролите.

Нормальная нагрузка на индентор $F_H = 20$ мН была выбрана из условия, чтобы глубина царапины была не более 40 % толщины поверхностного палладиевого покрытия. На всей длине царапины $L = 500$ мкм нормальная нагрузка F_H оставалась постоянной.

По всей длине измерялась также тангенциальная сила F_T сопротивления движению индентора при формировании царапины. На рисунках 2 и 3 представлены экспериментальные данные по механическим характеристикам покрытий исследованных образцов.

Из измеренных данных может быть вычислена величина f (см. рис. 3), аналогичная традиционному коэффициенту трения,

$$f = F_T / F_H. \quad (1)$$

Однако применительно к царапанию индентором, величина f характеризует не только сопротивление скольжению f_c , но и сопротивление пластическому деформированию материала под индентором f_p , то есть $f = f_c + f_p$ [4].

Вклад трения скольжения в общий коэффициент трения учитывается в соответствии с выражением [5]:

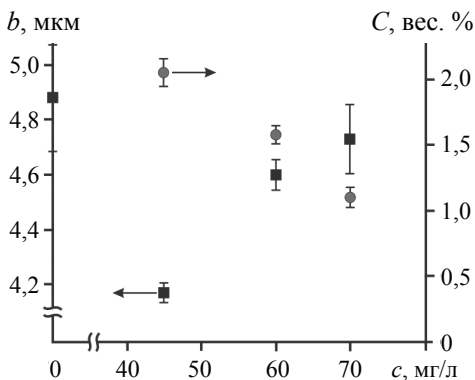


Рис. 2. Ширина царапины и концентрация углерода в покрытии при различных концентрациях УНМ в электролите

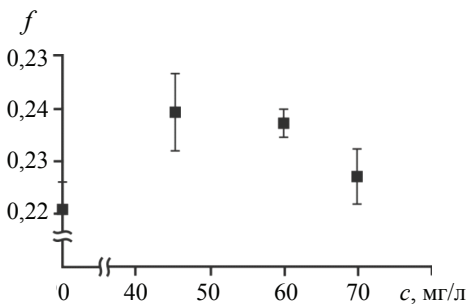


Рис. 3. Коэффициент трения покрытий при различных концентрациях УНМ в электролите

$$f_c = \pi \left(\frac{3}{4E^*} \right)^{2/3} TR^{2/3} F_H^{-1/3} \left[1 + \frac{F_a}{F_H} + \sqrt{\left(1 + \frac{F_a}{F_H} \right)^2 - 1} \right]^{2/3}. \quad (2)$$

Очевидно, что вклад f_c в коэффициент трения является определяющим только при малых значениях F_H и быстро уменьшается с увеличением нормальной нагрузки на индентор, таким образом в условиях эксперимента основной вклад в коэффициент трения f привносит сопротивление пластическому деформированию f_n при формировании царапины.

Из экспериментально измеряемой ширины царапины b можно рассчитать твердость $H_{\sqrt{F_H}}$ материала (для пирамидальных инденторов)

$$H_{\sqrt{F_H}} = \frac{4F_H}{b^2}. \quad (3)$$

Для металлических материалов твердость определяет сопротивление износу, – чем выше твердость, тем лучше износостойкость. Соответственно, чем меньше ширина царапины, тем выше износостойкость материала (при одинаковых нормальных нагрузках F_H) (см. рис. 2) [6].

Наименьшая ширина царапины b , наибольший коэффициент трения f , а также наибольшая твердость покрытия получены на образцах с концентрацией 45 мг/л УНМ в электролите.

Исследование микроструктуры палладиевых покрытий

Для определения фазового состава покрытий проводилось снятие дифракционной картины с использованием следующего оборудования и параметров съемки: рентгеновский дифрактометр D2 Phaser (Bruker AXS); вертикальная $\theta:\theta$ геометрия съемки (по Бреггу–Брентано); источник излучения – рентгеновская трубка с медным анодом, длина волны $\lambda \approx 1,54 \text{ \AA}$; тип детектора – позиционно-чувствительный детектор LYNXEYE, угол открытия – 5° ; ограничители аксиальной расходимости – первичный и вторичный пластинчатые коллиматоры (щели Соллера), угловая апертура – $2,5^\circ$; ограничители радиальной расходимости пучка: щель расходимости и антирассеивающая щели, угловая апертура – $0,24^\circ$; для ослабления влияния β -линии излучения использовался никелевый фильтр; угловой диапазон съемки дифракционных картин $35 - 91^\circ 2\theta$. Оценка глубины проникновения излучения в материал образца выполнялась с использованием описанных в научной литературе коэффициентов поглощения палладия. Расчет проводился в виде

$$I = I_0 \exp(-\mu\rho l). \quad (4)$$

Пучок, ослабленный более чем в 103 раз, рассчитывался как несущественно влияющий на получаемую дифракционную картину.

Основным химическим компонентом поверхности исследуемых образцов является палладий, поэтому с достаточной степенью точности используется допущение, что эффективная глубина проникновения определяется его содержанием. Значения массового коэффициента ослабления и плотности палладия, приведенные в справочной литературе для используемого излучения: $\mu = 204 \text{ см}^2/\text{г}$, $\rho = 12,02 \text{ г/см}^3$. Расчетная глубина проникновения излучения – 14 мкм.

На полученных дифракционных картинах наблюдалось пять рефлексов, соответствующих палладию, а также ряд пиков, обусловленных полимерной матрицей, в которой располагались образцы покрытий. Угловое положение дифракционных пиков определялось двумя способами: 1) использование экспериментальных данных, полученных в ряде специально уполномоченных лабораторий и занесенных в базу PDF-2, созданную на основе ICDD (Международный центр

Таблица 2
**Положение рефлексов палладия
 на дифрактограммах**

Семейство кристаллографических плоскостей	Угловое положение рефлекса
{111}	40,23° 2θ
{002}	46,79
{022}	68,32
{311}	82,36
{222}	86,90

структур и определения положения пиков.

В случае бесконечного идеального кристалла дифракционный пик имеет нулевую угловую ширину и проявляется при угле дифракции, предсказываемом законом Вульфа–Бреггов. Частичное уширение пиков происходит за счет инструментальных особенностей, учет этой составляющей возможен при описании наблюдаемых дифракционных пиков с помощью метода фундаментальных параметров. Конечность размера кристаллитов и наличие деформаций также приводит к уширению пиков.

В ходе исследования покрытий дано описание экспериментальных дифракционных пиков с помощью метода фундаментальных параметров, что позволяет разделить инструментальное и вызванное особенностями образца уширения пиков.

Изменение ширины пиков, вызванное конечностью размеров кристаллитов, имеет угловую зависимость вида

$$\beta = \frac{\lambda}{\tau \cos \theta}. \quad (6)$$

Изменение ширины, вызванное наличием микронапряжений,

$$\beta = k\varepsilon \operatorname{tg} \theta. \quad (7)$$

На основе различий в указанных угловых зависимостях проведена оценка размера кристаллитов и величин микронапряжений в исследуемых покрытиях (рис. 4).

Минимальный размер кристаллитов ~12 нм наблюдается у наномодифицированного покрытия, полученного при концентрации 45 мг/л УНМ в электролите. Данное уменьшение размеров кристаллитов предположительно характеризует упрочнение покрытия и, как следствие, сопротивление его царапанью (см. рис. 2). Увеличение концентрации c УНМ в электролите не приводит к дальнейшему уменьшению кристаллитов, что гипотетически объясняется сегрегацией УНМ в результате роста c . Предположительно увеличение концентрации приводит к образованию агломератов УНМ, в результате они менее эффективно влияют на структуру и механические характеристики наномодифицированных покрытий (см. рис. 2 – 4).

дифракционных данных); 2) при помощи теоретического расчета положения пиков по известной пространственной группе кристалла и параметрах решетки.

В таблице 2 приведена информация о положении рефлексов палладия, присутствующих на дифрактограммах. Приведенные значения отличаются от рассчитываемых по известным параметрам кристаллической решетки, что обусловлено неточностью позиционирования образца в измерительном отделении. Расчет проводился при помощи программного обеспечения Topas, использующего метод Ритвельда для уточнения

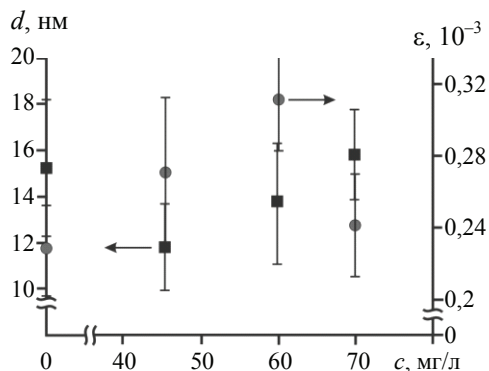


Рис. 4. Размер кристаллитов и внутренние напряжения при различных концентрациях УНМ в электролите

Выводы

В работе проведено исследование наномодифицированных палладиевых гальванических покрытий, в результате которого выявлено влияние различных концентраций УНМ в электролите палладирования на микроструктуру и механические свойства покрытий. Наилучшие результаты получены для покрытий с концентрацией 45 мг/л УНМ в электролите. Так, шероховатость по Rz уменьшилась на 18 %, по Rq – на 16 %. Коэффициент трения и твердость увеличились на 7 и 26 % соответственно. Размер кристаллов уменьшился на 20 %, однако при этом внутренние напряжения увеличились на 15 %.

Список литературы

1. Шлугер, М. А. Гальванические покрытия в машиностроении. Справочник. В 2 т. Т. 1. – М. : Машиностроение, 1985. – 240 с.
2. Интенсификация теплоотдачи на алюминиевых поверхностях путем оксидирования их наномодифицированными электролитами / А. А. Гравин, [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 18, № 4. – С. 928 – 935.
3. Симагин, Д. Н. Процесс получения наномодифицированных цинковых покрытий с повышенной равномерностью / Д. Н. Симагин, Ю. В. Литовка // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2013. – Т. 19, № 4. – С. 886 – 889.
4. Fischer-Cripps, A. Nanoindentation / A. Fischer-Cripps. – New York : Springer, 2011. – 279 p.
5. Enders, S. Mechanical Characterization of Surfaces by Nanotribological Measurements of Sliding and Abrasive Terms / S. Enders, P. Grau, G. Berg // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2000. – P. 531 – 536.
6. Bayer, R. G. Mechanical Wear Fundamentals and Testing / R.G. Bayer. – New York: Marcel Dekker Inc., 2004. – 395 p.

Microstructure and Mechanical Properties of Nanomodified Palladium Coatings Obtained by Electrodeposition

V. Yu. Kulakov, Yu. V. Litovka, A. O. Zhigachev

Department «Automated Systems of Decision-Making Support», TSTU (1); kulakov89@gmail.com; Department “Theoretical and Experimental Physics”, Tambov State University named after G. R. Derzhavin (2)

Key words and phrases: friction coefficient; hardness; nanomodified coatings; palladium coatings; roughness; wear resistance.

Abstract: The paper describes the main advantages, disadvantages and scopes of application of palladium coatings. The process of manufacturing nanomodified palladium coatings, including samples preparation and usage of nanoadditives, was described. The method of measuring roughness, the method of studying mechanical properties by Berkovich diamond angle scratching, the method of examining palladium coatings microstructure by getting diffraction pattern have been described. Experiments were conducted to measure the surface roughness, microstructure and mechanical properties of palladium coatings; an attempt to verify them was made. The influence of nanoadditives concentration on the properties of coatings was revealed and also, the concentrations of nanoadditives, which have the best effect on the properties of palladium coatings, were presented.

References

1. Shluger M.A. *Gal'vanicheskie pokrytiya v mashinostroenii* (Electroplating in mechanical engineering), vol. 1 of 2, Moscow: Mashinostoenie, 1985, 240 p.

2. Gravin A.A., Litovka Yu.V., Tugolukov E.N., Tkachyov A.G., Dyakov I.A., Pakhomov A.N. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2012, vol. 18, no. 4, pp. 928-935.

3. Simagin D.N., Litovka Yu.V. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2013, vol. 19, no. 4, pp. 886-889.

4. Fischer-Cripps A. *Nanoindentation*, New York: Springer, 2011, 279 p.

5. Enders S., Grau P., Berg G. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2000, pp. 531-536.

6. Bayer R.G. *Mechanical Wear Fundamentals and Testing*, New York: Marcel Dekker Inc., 2004, 395 p.

Mikrostruktur und die mechanischen Eigenschaften der nanomodifizierten von der Methode des Elektrofällens bekommenen Palladiumdeckung

Zusammenfassung: Es sind die Hauptvorteile, die Mängel Vorgelegt sowie die Gebiete der Anwendung der Palladiumdeckungen dargelegt. Es ist der technologische Prozess des Erhaltens der nanomodifizierten Palladiumdeckungen, einschließlich die Vorbereitung der Muster und die Nutzung der Nanozusatzstoffe beschrieben. Es ist die Beschreibung der Methodik der Messung der Unebenheit, der Methodik der Forschung der mechanischen Eigenschaften mittels Kratzen vom diamanten Prüfkörper von Berkowitsch, sowie der Methodik der Forschung der Mikrostruktur der Palladiumdeckungen mittels der Abnahme der Diffraktionsbilder gebracht. Es sind die Ergebnisse der Messung der Unebenheit, der Mikrostruktur und der mechanischen Eigenschaften der Palladiumdeckungen vorgestellt, und es ist der Versuch ihrer Begründung verwirklicht. Es ist der Einfluss der Konzentration der Nanozusatzstoffe auf die Eigenschaften der nanomodifizierten Palladiumdeckungen enthüllt, sowie es sind die Konzentrationen der Nanozusatzstoffe, leistend den besten Einfluss auf die Eigenschaften der Palladiumdeckungen dargelegt.

Microstructure et propriétés mécaniques du revêtement nanomodifié de palladium obtenu par la méthode de l'électroprécipitation

Résumé: Sont présentés les essentiels avantages, défauts et domaines de l'application des revêtements de palladium. Est décrit le processus technologique de l'obtention des revêtements nanomodifiés de palladium y compris la préparation des échantillons et l'emploi des additions. Est donnée la description de la méthode de la mesure de la rigidité, de la méthode de l'étude des propriétés mécaniques par la voie du rayage par l'angle du diamant de Berkovich ainsi que de la méthode de l'étude de la microstructure des revêtements de palladium. Sont présentés les résultats de la mesure de la rigidité, de la microstructure et des propriétés mécaniques des revêtements de palladium ainsi que leur argumentation. Est montrée l'influence de la concentration des nanoadditions sur les propriétés des revêtements de palladium nanomodifiés exerçant une influence sur les propriétés des revêtements de palladium.

Авторы: Кулаков Владислав Юрьевич – аспирант кафедры «Системы автоматизированной поддержки принятия решений»; Литовка Юрий Владимирович – доктор технических наук, профессор кафедры «Системы автоматизированной поддержки принятия решений», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; Жигачев Андрей Олегович – аспирант кафедры «Теоретическая и экспериментальная физика», ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет им. Г. Р. Державина».

Рецензент: Брусенцов Юрий Анатольевич – кандидат технических наук, профессор кафедры «Материалы и технология», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».