

## Elektrohemijska aktivacija hemijskog taloženja legure Ni-P i karakterizacija faznog sastava taloga

Ispitivan je uticaj elektrohemijske aktivacije na hemijsko taloženje Ni kao i na faznu strukturu dobijenih legura Ni-P. Elektrohemijsko taloženje je razdvojeno od hemijskog korišćenjem dva kupatila, pri čemu prvo za elektrohemijsku aktivaciju nije sadržavalo redukciono sredstvo. Dobijeno je da gustina struje aktivacije, kao i količina prekursora na površini, moraju biti veći od kritičnih vrednosti ( $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  i  $8 \text{ mC cm}^{-2}$ ), da bi došlo do "hemijskog" taloženja. Anodna linearna promena potencijala (ALSV), Ni-P legura dobijenih hemijskim taloženjem posle elektrohemijske aktivacije, kao i onih dobijenih posle uobičajenog postupka hemijske aktivacije (Sn-Pd), ukazuje na prisustvo dve dominantne faze tj. čvrstog rastvora P u Ni i jedinjenja nikla i fosfora, najverovatnije  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Promene u faznoj strukturi hemijski taloženih legura Ni-P, do kojih dolazi pri termičkom tretmanu, mogu se pratiti pomoću metode ALSV.

**Ključne reči:** hemijsko taloženje nikla, aktivacija, fazna struktura

### 1. UVOD

Za hemijsko taloženje (HT) metala (*Electroless plating*) neophodno je da se prethodno izvrši aktivacija, a u slučajevima kada je substrat neprovodan, i senzibilizacija površine [1, 2, 3]. Aktivacija se obično izvodi hemijskim putem, taloženjem prekursora metala različitog od onog koji se hemijski taloži u glavnom procesu. Kao aktivirajući metali najčešće se koriste Pd i Ag.

U literaturi se može naći da je za početnu brzinu i efikasnost hemijskog taloženja pored količine značajna i veličina zrna aktivirajućeg metala [1]. Ako se proces aktivacije hemijskog taloženja vodi elektrohemijski, odnosno katodnim taloženjem prekursora, oba faktora je moguće kontrolisati. Prva veličina, količina aktivirajućeg metala, je direktno proporcionalna katodnoj količini naelektrisanja, a druga (brzina nukleacije aktivirajućeg metala) zavisi od primenjene katodne prenapetosti.

U ovom radu aktivacija provodne podloge od staklastog ugljenika izvođena je elektrohemijskim putem. Elektrohemijski su taložene različite relativno male količine prekursora Ni, da bi se obezbedili centri (zrna) za dalje preferencijalno taloženje istog metala u toku hemijskog taloženja.

Aktivacija i proces HT su izvođeni u različitim kupatilima. Uslovi aktivacije su varirani taloženjem aktivirajućeg metala pri različitim gustinama struje (prenapetostima tj. brzinama nukleacije) pri konstantnoj količini naelektrisanja ( $Q = \text{const}$ ), ili variranjem vremena taloženja pri konstantnoj gustini struje ( $j = \text{const}$ ).

### 2. EKSPERIMENTALNI DEO

Za aktivaciju pred proces HT korišćena su dva različita rastvora. Prvi rastvor za hemijsku aktivaciju bio je tipičnog sastava [4]:  $0.25 \text{ g/l PdCl}_2$  i  $2.5 \text{ g/l HCl}$ . Aktivacija elektroda od staklastog ugljenika se odigravala u mirnom elektrolitu pri  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  u toku 30 s. U sledećem setu eksperimenata elektrohemijska aktivacija je vršena u rastvoru koji je sadržavao  $0.1 \text{ M NiSO}_4$  i  $0.5 \text{ M NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH}=8.7$ ) pri  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nikal je taložen na rotirajuću disk elek-

---

Adresa autora: Rade Stevanović, IHTM - Centar za Elektrohemiju, Njegoševa 12, 11001 Beograd, Srbija i Crna Gora, e-mail: rade@tmf.bg.ac.yu

trodu od staklastog ugljenika površine  $0.07 \text{ cm}^2$  pri brzini rotiranja od 1000 rpm. Uobičajena elektrohemijaska ćelija i instrumentacija (generator funkcija PAR 173 i potenciostat PAR 175) omogućavali su da se elektrode aktiviraju zadavanjem galvanostatskih pulseva različitog intenziteta i trajanja.

Treći rastvor, onaj za HT, bio je istog sastava i pH kao navedeni za elektrohemijasku aktivaciju izuzev što je sadržavao i redukciono sredstvo, natrijum hipofosfit ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) u koncentraciji od 0.5 M. Proces je vođen na  $40^\circ\text{C}$  bez mešanja.

Dobijeni talozi su analizirani metodom anodne linearne promene potencijala (ALSV) [5], korišćenjem standardne elektrohemijaska ćelije i instrumentacije. Brzina promene potencijala bila je  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , a strujni odgovori su beleženi pomoću X-Y-t pisača. Rastvor za ALSV analizu je sadržavao 1 M NaCl kao i 0.1 M HCl da bi se izbegla pasivacija nikla. ALSV analize su vršene na sobnoj temperaturi.

Svi rastvori su pravljani korišćenjem *p.a.* hemikalija i Millipore ( $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) vode. Rastvori su pred svaki set eksperimenata deaerisani produvanjem prečišćenog azota.

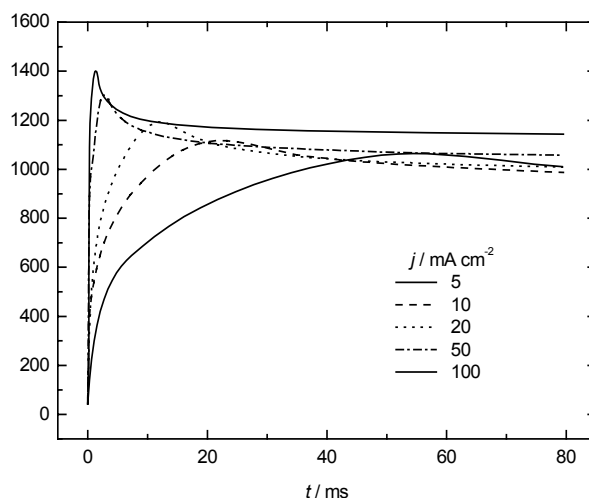
Electrode su pre svakog eksperimenta pripremane poliranjem glicinom ( $0.05 \mu \text{ Buchler}$ ) i čišćenjem u ultrazvučnom vodenom kupatilu (Millipore voda  $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ).

Svaki eksperiment je činila sledeća procedura: poliranje  $\rightarrow$  čišćenje u ultrazvučnom kupatilu  $\rightarrow$  aktivacija  $\rightarrow$  (ispiranje samo u slučaju hemijske aktivacije)  $\rightarrow$  HT  $\rightarrow$  ispiranje  $\rightarrow$  ALSV.

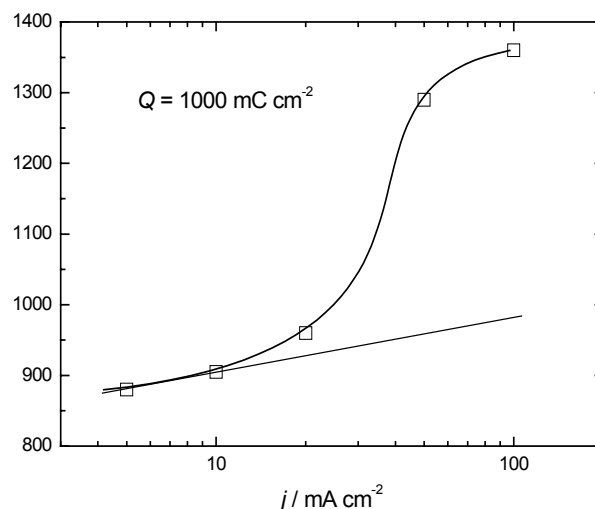
### 3. REZULTATI

Na slici 1 prikazani su odgovori potencijala na galvanostatske pulseve, zabeleženi za vreme procesa elektrohemijaska aktivacije. Za sve odgovore karakterističan je početni skok potencijala, i zatim uspostavljanje stacionarnog (u toku 100 ms) na nešto manje negativnim vrednostima. Početni skok potencijala je veći, a stacionarno stanje se brže uspostavlja ukoliko je gustina struje galvanostatskog pulsa veća (oko 200 mV za najveću upotrebenu gustinu struje od  $100 \text{ mA cm}^{-2}$ ). Polarizaciona kriva koja odgovara taloženju Ni pri procesu aktivacije data je na slici 2. Stacionarne vrednosti potencijala su beležene posle proticanja konstantne katodne količine naelektrisanja od 1000

$\text{mC cm}^{-2}$ . Dobijena je nelinearna Tafelova zavisnost, sa porastom polarizacije koji u oblasti malih vrednosti gustinu struje teži nagibu od  $60 \text{ mV/dek}$ .



Slika 1 - Odgovori potencijala na galvanostatske pulseve, zabeleženi za vreme procesa elektrohemijaska aktivacije staklastog ugljenika za HT u rastvoru  $0.1 \text{ M NiSO}_4$  i  $0.5 \text{ M NH}_4\text{Cl}$  ( $\text{pH}=8.7$ ) pri  $40^\circ\text{C}$

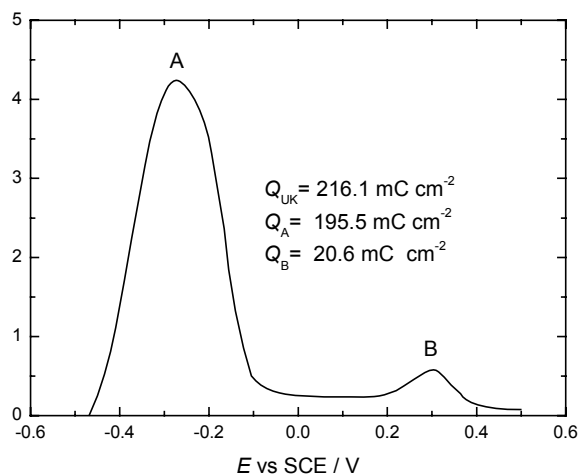


Slika 2 - Polarizaciona kriva za taloženje Ni u rastvoru za elektrohemijasku aktivaciju

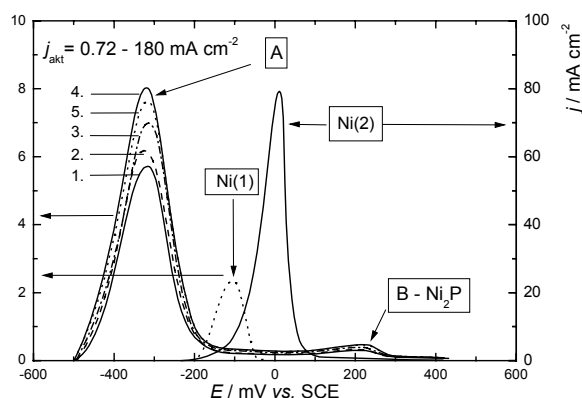
Posle hemijske aktivacije i HT, ALSV analizom taloga dobijani su karakteristični voltamogrami kao na slici 3. Dobija se jedan dominantan anodni pik na potencijalu od oko  $-0.3 \text{ V vs. SCE}$  i znatno manji pik na  $+0.3 \text{ V}$ .

U eksperimentima sa elektrohemijaskom aktivacijom dobijani su isti karakteristični pikovi. Tipičan set ALSV voltamograma prikazan je na slici 4.

Pošto je taložena uvek ista količina aktivirajućeg metala (konstantna katodna količina naelektrisanja), ovi rezultati ilustruju uticaj gustine struje katodne aktivacije na efikasnost potonjeg HT, koje je trajalo 1 min. Voltamogram označen sa Ni(1) odgovara elektrodi koja je samo aktivirana katodnom količinom naelektrisanja od  $36 \text{ mC cm}^{-2}$  pri gustini struje od  $j_{\text{akt}} = 18 \text{ mA cm}^{-2}$ . Posle toga, ova elektroda nije uranjana u rastvor za HT. Pik označen kao Ni(2) je dobijen za elektrodu koja je, takođe, samo aktivirana, ali ovog puta taloženjem 40 puta veće količine nikla, pri  $j_{\text{akt}} = 72 \text{ mA cm}^{-2}$  (slika 4, desna y osa). Vidi se da, i pri znatno većoj količini taloga Ni, nema promena u karakteristikama anodnog voltamograma.



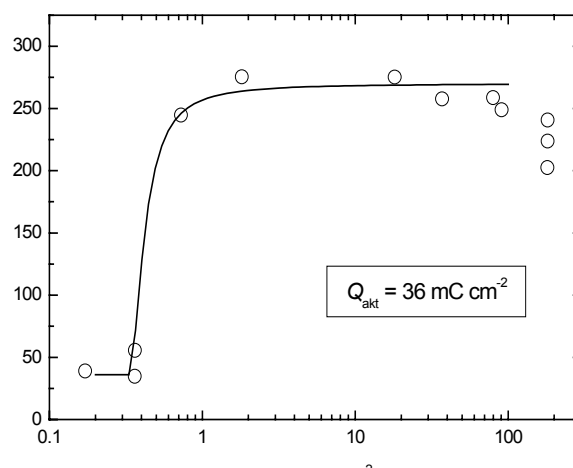
Slika 3 - ALSV voltamogrami za elektrodu od staklastog ugljenika dobijeni posle hemijske aktivacije sa Pd i 30 s hemijskog taloženja Ni



Slika 4 - ALSV voltamogrami za elektrodu od staklastog ugljenika aktiviranu za HT katodnim taloženjem konstantne količine Ni ( $Q_{\text{akt}} = 36 \text{ mC cm}^{-2}$ ), pri različitim gustinama struje.  $j_{\text{akt}} / \text{mA cm}^{-2} = 0.72(1); 1.8(2); 18(3); 90(4)$  i  $180(5)$

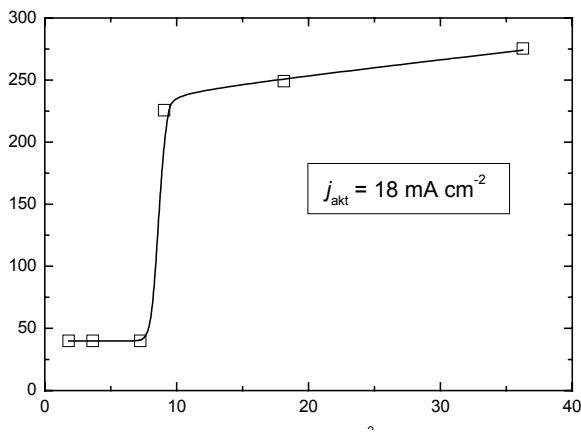
Poređenjem ukupnog naelektrisanja koji odgovara pikovima (A) i (B) sa onim pika Ni(1), može se odrediti da količina taloga koja se dobija u toku 1 min. hemijskog taloženja. Ona odgovara naelektrisanju od oko  $200 \text{ mC cm}^{-2}$ . Međutim, porast naelektrisanja se javlja samo ako je gustina struje aktivacije veća od  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ . Nasuprot tome pri  $j_{\text{akt}} < 0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  (iako se Ni taloži – slika 4, pik Ni(1)), dobija se potpuna neaktivnost za dalje HT odnosno, anodna količina naelektrisanja ostaje ista sa onom koja je utrošena pri katodnoj aktivaciji. Takođe, elektroda je neaktivna za dalje HT ako se posle aktivacije ne uroni odmah u rastvor za HT, već ostavi na vazduhu u toku vremena dužeg od 1 min.

Efikasnost HT je određivana integracijom voltamograma sa slike 4. Na taj način dobijena je slika 5. Nagli porast aktivnosti za HT sa gustinom struje aktivacije,  $j_{\text{akt}}$ , se zapaža pri  $j_{\text{akt}}$  u oblasti između  $0.4$  i  $0.8 \text{ mA cm}^{-2}$ .



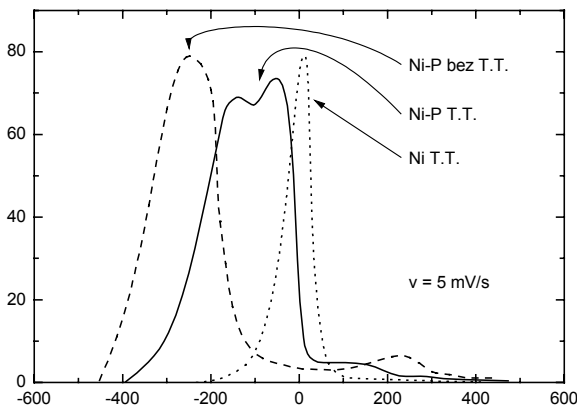
Slika 5 - Količine naelektrisanja dobijene posle 1 min hemijskog taloženja Ni na elektrode aktivirane katodnim taloženjem konstantne količine Ni ( $Q_{\text{akt}} = 36 \text{ mC cm}^{-2}$ ), pri različitim gustinama struje,  $j_{\text{akt}}$

Na slici 6. pokazan je uticaj količine aktivirajućeg metala (Ni) na efikasnost HT. Zavisnost je dobijena na isti način kao i ona sa slike 5, izuzev što je  $j_{\text{akt}}$  bila konstantna, a vreme aktivacije varirano. Opet se može primetiti nagli porast efikasnosti za HT, ovog puta za količinu aktivirajućeg metala koja odgovara naelektrisanju od oko  $8 \text{ mC cm}^{-2}$ .



Slika 6 - Količina naelektrisanja dobijena posle 1 min hemijskog taloženja Ni na elektrode aktivirane konstantnom gustinom struje,  $j_{akt} = 18 \text{ mA cm}^{-2}$ , pri različitim količinama Ni ( $Q_{akt}$ )

U jednom broju eksperimenata, elektrohemij-skim i hemijskim putem dobijeni talozi su podvrgavani termičkom tretmanu. Poređenjem slika 7. i 4., može se videti termički tretman nije imao uticaja na ALSV voltamograme čistog Ni dobijenog samo elektrohemij-skim taloženjem. Nasuprot tome, voltamogrami na slici 7, koji odgovaraju termički tretiranim uzorcima Ni-P legura dobijenih hemijskim taloženjem, ukazuju na promene u faznoj strukturi taloga.

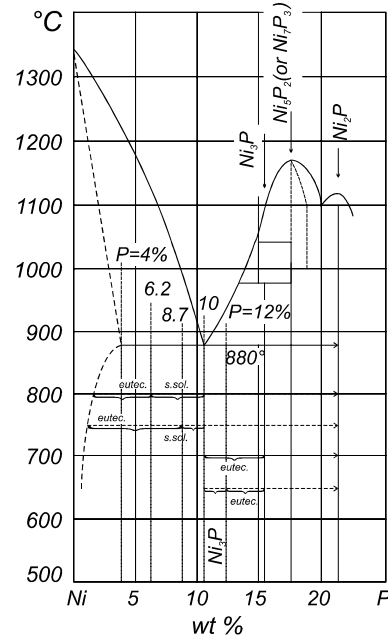


Slika 7 - ALSV voltamogrami elektrohemij-ski taloženog Ni i hemijskim taloženjem dobijene legure Ni-P, koji su termički tretirani (T.T.) na  $t = 300 \text{ }^\circ\text{C}$  u toku 2.5 h

#### 4. DISKUSIJA

Poznato je da talozi Ni, ako se dobijaju hemijskim taloženjem iz rastvora koji sadrže hipofosfit, sadrže izvesnu količinu fosfora, tj. formira se Ni-P legura [2,4,6,7]. Ovo se verovatno događa zbog površinske disproporcijacije hipofosfita pri

čemu se dobijaju fosfor i fosfat. Fazni dijagram metalurškim putem dobijenih legura Ni-P dat je na slici 8 [6]. Može se videti da je čvrsta legura smeša čvrstog rastvora P u Ni i tri različita jedinjenja u eutektičkoj smeši.



Slika 8 - Fazni dijagram metalurškim putem dobijenih legura Ni-P [6]

Kao što se vidi na slici 3, posle hemijske aktivacije i HT dobijaju se legure koje sadrže samo dve faze. To se može objasniti pozivanjem na literaturne podatke o faznoj strukturi hemijskim putem obijenih Ni-P legura [7]. One dobijene u alkalnim rastvorima ( $\text{pH} > 7$ ) sadrže 3 - 7 % of P, uglavnom u obliku intersticijskog presićenog čvrstog rastvora P u heksagonalno gusto pakovanoj rešetki Ni, kao i izvesnu količinu jedinjenja  $\text{Ni}_2\text{P}$ . Dakle, pikovi na voltamogramima najverovatnije odražavaju prisustvo čvrstog rastvora (pik A) i jedinjenja  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

Prisustvo aktivirajućeg metala Pd se ne može zapaziti na slici 3, zbog toga što je ukupna količina Pd (oko  $50 \text{ mg/m}^2 \cong 9 \text{ mC cm}^{-2}$  [8]) mnogo manja od ukupne količine naelektrisanja ispod voltamograma ( $216 \text{ mC cm}^{-2}$ ).

Eksperimenti pokazuju da se provodne podloge mogu katodnim taloženjem prekursora aktivirati za dalje HT. Međutim, za ovakvu aktivaciju neophodno je da gustina struje aktivacije bude veća od kritične ( $>0.5 \text{ mA cm}^{-2}$ ; slika 5). Takođe, i količina

prekursora na površini mora biti veća od kritične (slika 6). Prema teoriji nukleacije, za taloženje metala na nesrodnim podlogama neophodno je da se prvo dostigne katodna (nukleaciona) prenapetost veća od određene kritične vrednosti odnosno, da se prvo dostigne dovoljna površinska gustina nukleusa (br. nukleusa po  $\text{cm}^2$ ). Pri većim prenapetostima (u ovom slučaju većim gustinama struje aktivacije) dobija se veliki broj malih aktivnih centara. I obrnuto, pri aktivaciji niskim gustinama struje dobija se mali broj većih zrna Ni koja ne aktiviraju elektrodu za dalje HT.

ALSV voltamogrami (slika 4) ukazuju da se posle HT, dobijaju talozi čija se fazna struktura znatno razlikuje od one kod taloga dobijenih samo katodnim taloženjem, u rastvorima bez hipofosfita (pik Ni(2)). Na voltammogramu se vidi da dva pika (A i B) odgovaraju onima sa slike 3. Dakle, pik označen sa A najverovatnije odgovara anodnom rastvaranju Ni i P iz čvrstog rastvora, a drugi označen sa B je najverovatnije posledica prisustva jedinjenja  $\text{Ni}_2\text{P}$ .

Uticaj količine aktivirajućeg metala (slika 6) na povećanje efikasnosti HT je sličan uticaju gustina struje aktivacije (slika 5). Nagli porast efikasnosti zapaža se tek pošto je određena količina aktivirajućeg metala katodno istaložena.

Treba zapaziti da početna vrednost  $Q$  odgovara količini Ni dobijenog elektrohemijским taloženjem. Takođe, kasniji spori linearni rast ukupne količine Ni ne označava povećanje efikasnosti HT, već odgovara povećanju količine aktivirajućeg metala (povećanju  $Q_{\text{akt}}$ ).

Rezultati ukazuju na to da je  $8 \text{ mC cm}^{-2}$  neophodno (i dovoljno) za dalje efikasno HT, kao i da je višak do  $36 \text{ mC cm}^{-2}$  nepotreban, tj. nema uticaja. Ovaj višak se verovatno troši na rast elektrohemijški formiranih zrna ili reprodukovanje strukture površine pred HT.

Uticaj termičkog tretmana, kao što se vidi na slici 7, vodi znatnom pomeranju potencijala dominantnog pika u pozitivnom smeru, kao i u razdvajanju pika na dva posebna. Zapažene promene su se mogle očekivati, i mogu se objasniti uz pomoć literaturnih podataka o faznoj strukturi hemijskim putem dobijenih legura Ni-P [9]. Poznato je da se pri ovakvoj vrsti termičkog tretmana struktura legura Ni-P menja od smeše presičenog čvrstog rastvora P u heksagonalno gusto pakovanoj rešetki Ni i  $\text{Ni}_2\text{P}$ , u smešu intersticijskog čvrstog rastvora P u  $\beta$ -Ni (FCC) i  $\text{Ni}_3\text{P}$  (ili  $\text{Ni}_5\text{P}_2$ ).

Rezultati dati na slici 7 ukazuju na to da se promene u faznoj strukturi Ni-P legura mogu pratiti pomoću metode ALSV, na sličan način kako je to pokazano u nekim ranijim ALSV ispitivanjima binarnih legura [5].

Pokazano je da se provodne podloge mogu katodnim taloženjem prekursora uspešno aktivirati za dalje HT. Treba imati u vidu da hemijska aktivacija ima prednost u tome što obezbeđuje ravnomernu raspodelu metala po celoj površini substrata. Na elektrohemijšku aktivaciju utiču zakoni raspodele struje, što može voditi neravnomernoj aktivaciji substrata.

## LITERATURA

- [1] A. Vaskelis, *Elektrokhimiya*, 14 (1977) 1770.
- [2] J. D.Greenwood, *Heavy Deposition*, Robert Draper, Teddington (1970), p.120.
- [3] L. I. Nikandrova, *Khimcheski Sposobi Polucheniya Metalicheskikh Pokritii*, (*Chemical Methods of Obtaining Metal Deposits*), Mashinostroenie, Leningrad, (1971), p.14.
- [4] H. L. Pinkerton in *Modern Electroplating* Frederick A. Lowenheim, Editor, Second Edition, John Wiley & Sons, New York (1963), p. 604.
- [5] A. Despić, V.Jović in *Modern Aspects of Electrochemistry* Ralph E. White et al., Editors, Vol. 27, Ch. 2, Plenum Press, New York (1995).
- [6] A. V. Ryabchenkov.V.I.Velemitsina, *Uprochenie i Zashchita ot Korozii Detalei Metodom Khimcheskovo Nikeleriovaniya*, (*Hardening and Corrosion Protection of Details by Electroless Nickel Plating*), Mashinostroenie, Moscow, (1965), p.50
- [7] K. M. Vanasovskaya, *Metalicheskie Pokriti Nanesenie Khimchskim Sposobom*, (*Metal Deposits Obtained by Chemical Methods*), Mashinostroenie, Leningrad, (1985), p.5.
- [8] G. I. Chugurova, *Khimiko-Galvanicheskoi Metalizacii Plastmas*, (*Chemical - Galvanic Metalization of Plastics*), Tehnika, Kiev (1981)
- [9] T. Morikawa, T. Nakade, M. Yokoi, Y. Fukumoto, C. Iwakura, *Electrochim.Acta*, 42 (1997) 115.

**ABSTRACT****ELECTROCHEMICAL ACTIVATION OF ELECTROLESS DEPOSITION OF Ni-P ALLOY AND PHASE STRUCTURE CHARACTERIZATION OF THE DEPOSIT**

*The effect of electrochemical activation on the efficiency of the electroless deposition of Ni and on the phase structure of the Ni-P alloys obtained was investigated. Electrochemical deposition was separated from chemical deposition by employing a two bath sequence, the first one ( i.e. the bath for electrochemical activation ) being free of reducing agent. It was found that an activation c.d., as well as an amount of precursors at the surface larger than a critical value (  $0.5 \text{ mA cm}^{-2}$  and  $8 \text{ mC cm}^{-2}$ , respectively ) are required for the electroless process to take place. Anodic linear sweep voltammetry (ALSV) of the Ni-P alloys obtained after electrochemical activation, as well as of those obtained after common chemical (Sn-Pd) activation, indicated the presence of two dominant phases i.e. a solid solution of P in Ni, and a nickel phosphide compound, most probably  $\text{Ni}_2\text{P}$ . It was also shown that changes in the phase structure of the electroless Ni-P deposit upon thermal treatment may be followed by employing ALSV.*

**Key words:** *electroless nickel, activation, phase structure*