



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 621.793.3:620.193

<http://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12489>

## Топография и микрорельеф химически осажденных Ni-P покрытий при различных плотностях загрузки

И. В. Петухов✉, Н. А. Медведева

ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»,  
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Российская Федерация

### Аннотация

Целью данной работы являлось исследование процессов роста Ni-P-покрытий при различных плотностях загрузки ванны химического никелирования. Ni-P покрытия могут быть использованы для повышения термической и коррозионной стойкости оптического волокна, используемого для изготовления датчиков различных физических величин.

При осаждении покрытий на оптическое волокно важным параметром является плотность загрузки. В работе исследовано влияние плотности загрузки на топографию, микрорельеф, шероховатость и механизм роста Ni-P покрытий методом бесконтактной высокоразрешающей оптической профилометрии. Повышение плотности загрузки с 0.5 до 3.0 дм<sup>2</sup>/л не приводит к существенному изменению параметров шероховатости покрытий. В процессе роста покрытий на поверхности формируются сильно вытянутые в плоскости подложки «сфероиды». Анализ процессов роста проводился в рамках механизма слоистого роста. Проведена оценка скоростей роста сфероидов в нормальном и латеральном направлениях. Повышение плотности загрузки приводит к снижению роста сфероидов в нормальном направлении, тогда как скорость роста в латеральном направлении имеет максимальное значение при плотности загрузки 2 дм<sup>2</sup>/л. Статистический анализ размеров «сфероидов» показал, что их распределение отклоняется от нормального закона, что может быть связано с тем, что при расчетах учитываются не только отдельные сфероиды, а также их агрегаты. Другой причиной отклонения может быть снижение доли активной поверхности, на которой происходит осаждение покрытия по мере увеличения плотности загрузки.

Поскольку повышение плотности загрузки с 0.5 до 3.0 дм<sup>2</sup>/л не приводит к существенному изменению параметров шероховатости даже при толщинах покрытий ~ 8 мкм и более, осаждение покрытий толщиной не более 3.5 мкм на оптические волокна можно проводить при указанных плотностях загрузки с приемлемой шероховатостью поверхности.

**Ключевые слова:** оптическое волокно, Ni-P покрытия, химическое осаждение, бесконтактная профилометрия, топография, микрорельеф, шероховатость, механизм роста, «сфероиды», статистический анализ

**Благодарности:** исследование выполнено при поддержке Пермского научно-образовательного центра «РАЦИОНАЛЬНОЕ НЕДРОПОЛЬЗОВАНИЕ», 2023.

**Для цитирования:** Петухов И. В., Медведева Н. А. Влияние плотности загрузки на топографию и микрорельеф Ni-P покрытий. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2025;27(1): 115–127. <http://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12489>

**For citation:** Petukhov I. V, Medvedeva N. A. Topography and microrelief electroless Ni-P coatings at different loading densities. *Condensed Matter and Interphases*. 2025;27(1): 115–127. <http://doi.org/10.17308/kcmf.2025.27/12489>

✉ Петухов Игорь Валентинович, e-mail: [petukhov-309@yandex.ru](mailto:petukhov-309@yandex.ru)

© Петухов И. В., Медведева Н. А., 2025



## 1. Введение

Химически осажденные Ni-P покрытия находят разнообразное применение в машиностроении, энергетике, электронике [1] благодаря возможности осаждать твердые, коррозионностойкие, термостойкие покрытия на изделия сложной конфигурации и также на диэлектрики [2–6].

В настоящее время оптическое волокно (ОВ) используется не только для передачи информации, но и для изготовления датчиков различных физических величин (температуры, напряжений, давления и т. д.) в нефтяной, газовой промышленности, атомной энергетике [7–10]. Условия эксплуатации датчиков могут включать в себя температуры до 600 °С, агрессивные среды. Обычно ОВ изготавливается с полимерным защитно-упрочняющим покрытием, которое защищает его от внешних механических воздействий и влаги [11–12]. Такое оптическое волокно может работать при температурах до 200 °С [13]. Для повышения рабочей температуры используют металлизированные ОВ, в которых защитно-упрочняющее покрытие из меди или алюминия наносится непосредственно в башне вытяжки из расплавленного металла. Рабочая температура таких волокон на воздухе составляет 350–400 °С. Однако медное покрытие недостаточно надежно защищает оптическое волокно при высоких температурах [14]. Оптическое волокно с никелевым покрытием имеет более высокую коррозионную стойкость [15].

Для повышения коррозионной стойкости и термостойкости можно поверх металлизированного слоя из меди наносить слой Ni-P покрытия [16–17]. Такие покрытия применялись при изготовлении датчиков давления [18]. Покрытие может быть двухслойным, тонкий слой Ni-P покрытия и более толстый слой электроосажденного никеля [19].

Важное значение имеет шероховатость покрытий [19–21], которая определяется условиями осаждения и составом раствора. Кроме того, чем ниже шероховатость покрытий, тем меньше вероятность образования полостей, вызванных напряжениями, возникающими из-за перепада температур [20].

Таким образом, нанесение никелевых покрытий на металлизированное оптическое волокно может быть осуществлено двумя способами – электрохимическим или химическим никелированием. В первом случае потребуется непрерывная протяжка волокна через ванну никелирования, во втором случае, благодаря особен-

ностям процесса, можно покрытие наносить на моток оптического волокна. Ранее было исследовано влияние ряда параметров на микрорельеф и процессы роста Ni-P покрытий [22–25]. При химическом осаждении одним из значимых факторов является плотность загрузки (отношение площади покрываемой поверхности к объему раствора). В данной работе исследовано влияние плотности загрузки на шероховатость и микрорельеф Ni-P покрытий на тщательно отполированных стальных образцах, которые являлись модельными объектами.

## 2. Экспериментальная часть

Покрытия осаждали на тщательно отполированные образцы из стали 20X13 и оптическое волокно с диаметром кварцевой сердцевины 125 мкм и толщиной слоя меди 18 мкм. Слой меди осаждался на оптическое волокно из расплава непосредственно в колонне вытяжки волокна.

Механическая полировка стали проводилась с использованием полировальной машины марки «STRUERS LaboPol-2. Покрытия хорошо копируют микрорельеф подложки, поэтому для исключения влияния микрорельефа подложки на микрорельеф осаждаемых покрытий проводилась тщательная полировка подложки.

Первоначально полирование проводилось на шлифовальных кругах «Sic-Paper» класса 220÷1000, что соответствует размеру зерна 50÷10 мкм. Далее использовали алмазные суспензии DiaPro с размером частиц от 9 до 1 мкм (Struers). Для осаждения покрытий выбирались только те стальные образцы, значение  $R_a$  (шероховатость) которых не превышало 4 нм.

Для исследования топографии и микроструктуры Ni-P сплавов, покрытия осаждали на образцы из стали 20X13. Размер образцов определялся плотностью загрузки, которая изменялась от 0.5 до 3.0 дм<sup>2</sup>/л.

Перед осаждением образцы обезжиривали спиртом, промывали дистиллированной водой и декапировали в HCl (1:1) в течение 30–60 с. Осаждение проводили при температуре 358 К в термостатируемых условиях из раствора следующего состава, (М): NiCl<sub>2</sub> – 0.12; NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> – 0.114; CH<sub>3</sub>COONa – 0.12. Температура поддерживалась с точностью ±1°, pH раствора 4.5. Реактивы для приготовления растворов имели квалификацию «хч» и «чда» (NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>) и были дважды перекристаллизованы. Необходимое значение pH устанавливалось добавлением HCl («осч»).

Толщина Ni-P покрытий на оптическом волокне составляла 3.5–4.0 мкм. При большей толщине покрытий снижалась пластичность оптического волокна.

Толщину покрытий определяли гравиметрически, принимая плотность покрытий для Ni-P осадков равной 8.0 г/см<sup>3</sup>[1].

Рост покрытий и содержание в них фосфора изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N и бесконтактного профилометра “New View-7300” (Zygo). Анализировались следующие параметры:  $PV$  – 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. Содержание фосфора в покрытиях определяли методом энергодисперсионного анализа.

Кроме того, непосредственно из полученных микропрофилей находили средние значения радиусов ( $\bar{r}$ ), высот «сфероидов» ( $\bar{h}$ ) и среднее значение отношения этих величин  $\left(\frac{\bar{r}}{\bar{h}}\right)$ . Анализ

полученных результатов проводился с использованием пакета MS Excel. При расчетах доверительных интервалов доверительная вероятность была принята равной 0.95.

### 3. Результаты и обсуждение

Никель-фосфорные покрытия, полученные химическим осаждением, на поверхности оптического волокна должны быть равномерными (рис. 1а), со сглаженной микроструктурой и низкой шероховатостью, что в свою очередь, задает-

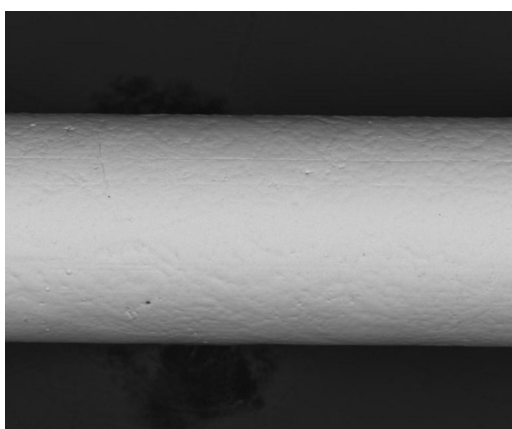
ся условиями осаждения, составом раствора химического никелирования и плотностью загрузки. Микрорельеф покрытий определяется наличием на поверхности «сфероидов» (рис. 1б). Это вытянутые в плоскости подложки образования с достаточно высоким соотношением отношения радиуса к высоте «сфероида» [22–23].

Обычно используемая на практике плотность загрузки при осаждении покрытий не превышает 2.0 дм<sup>2</sup>/л [1]. В работе было изучено влияние данного технологического параметра на процессы роста Ni-P покрытий.

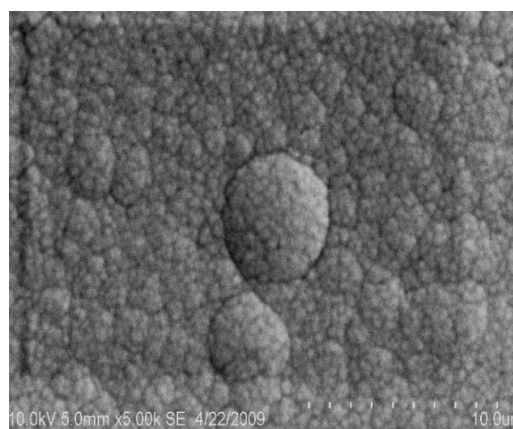
С увеличением плотности загрузки скорость осаждения имеет устойчивую тенденцию к снижению (табл. 1), что было описано ранее [1].

При увеличении плотности загрузки с 0.5 до 3.0 дм<sup>2</sup>/л скорость осаждения (табл. 1) снижается почти в два раза. Начиная с плотности загрузки 1.0 дм<sup>2</sup>/л снижение скорости осаждения с ростом плотности загрузки происходит практически линейно. Увеличение плотности загрузки вызывает быстрое снижение pH раствора химического никелирования (табл. 1), уменьшение концентрации ионов никеля и восстановителя, поэтому процесс осаждения через какое-то время почти прекращается. Об этом свидетельствует сравнение зависимостей толщин покрытий, полученных при временах осаждения 40 и 60 мин (рис. 2). При плотности загрузки 3.0 дм<sup>2</sup>/л толщины покрытий практически совпадают.

Подложка оказывает заметное влияние на топографию растущих покрытий, поскольку Ni-P покрытия точно копируют все детали рельефа поверхности подложки. Уменьшение времени осаждения приведет к снижению толщины покрытий, из-за чего микрорельеф подложки может оказывать влияние на топографию поверх-



а

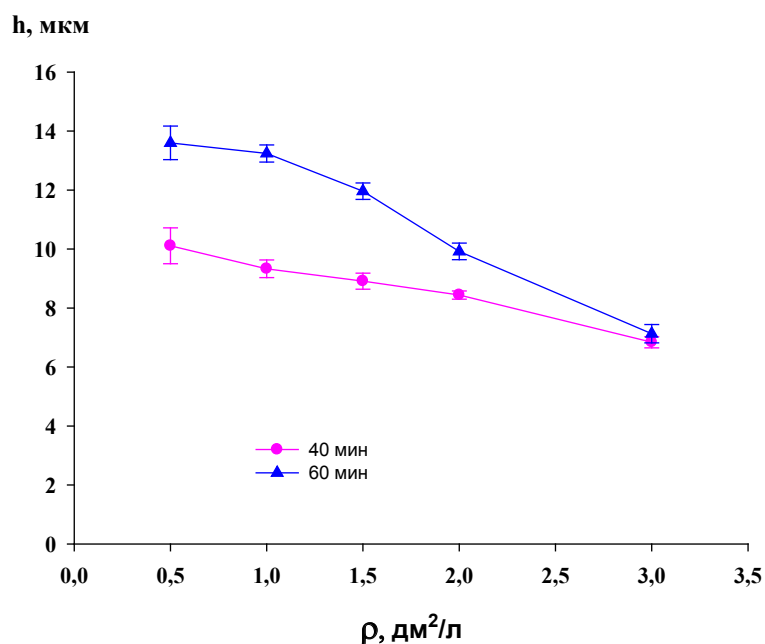


б

**Рис. 1.** Поверхность Ni-P покрытия, осажденного на оптическое волокно с Cu защитно-упрочняющим покрытием (а), «сфероидная» структура покрытий (б). Увеличение: а – ×250, б – ×5000

**Таблица 1.** Скорость осаждения покрытий, содержание фосфора в покрытиях и изменение pH раствора химического никелирования ( $\Delta pH$ ) после осаждения при различных плотностях загрузки

Плотность загрузки, $\text{дм}^2/\text{л}$	Скорость осаждения, $\text{мкм}/\text{ч}$	Содержание фосфора, мас. %	$\Delta pH$
0.5	$13.6 \pm 1.2$	$8.1 \pm 0.4$	$0.24 \pm 0.06$
1.0	$13.1 \pm 0.5$	$8.7 \pm 0.2$	$0.39 \pm 0.04$
1.5	$11.9 \pm 0.6$	$9.4 \pm 0.2$	$0.48 \pm 0.05$
2.0	$9.9 \pm 0.5$	$9.8 \pm 0.3$	$0.72 \pm 0.07$
3.0	$7.5 \pm 0.5$	$10.7 \pm 0.4$	$0.85 \pm 0.04$


**Рис. 2.** Зависимость толщины покрытий от плотности загрузки

ности покрытий. С учетом этого, продолжительность осаждения в дальнейших исследованиях была выбрана равной 60 мин. Осаждение при минимальной плотности загрузки ( $0.5 \text{ дм}^2/\text{л}$ ) приводит к образованию типичного рельефа поверхности Ni-P покрытий (рис. 3). На поверхности покрытия присутствуют многочисленные «сфероиды», большая часть из которых перекрывается в агломераты различной формы. В то же время рельеф поверхности достаточно сглаженный, поскольку высота большинства «сфероидов» не превышает 30–40 нм.

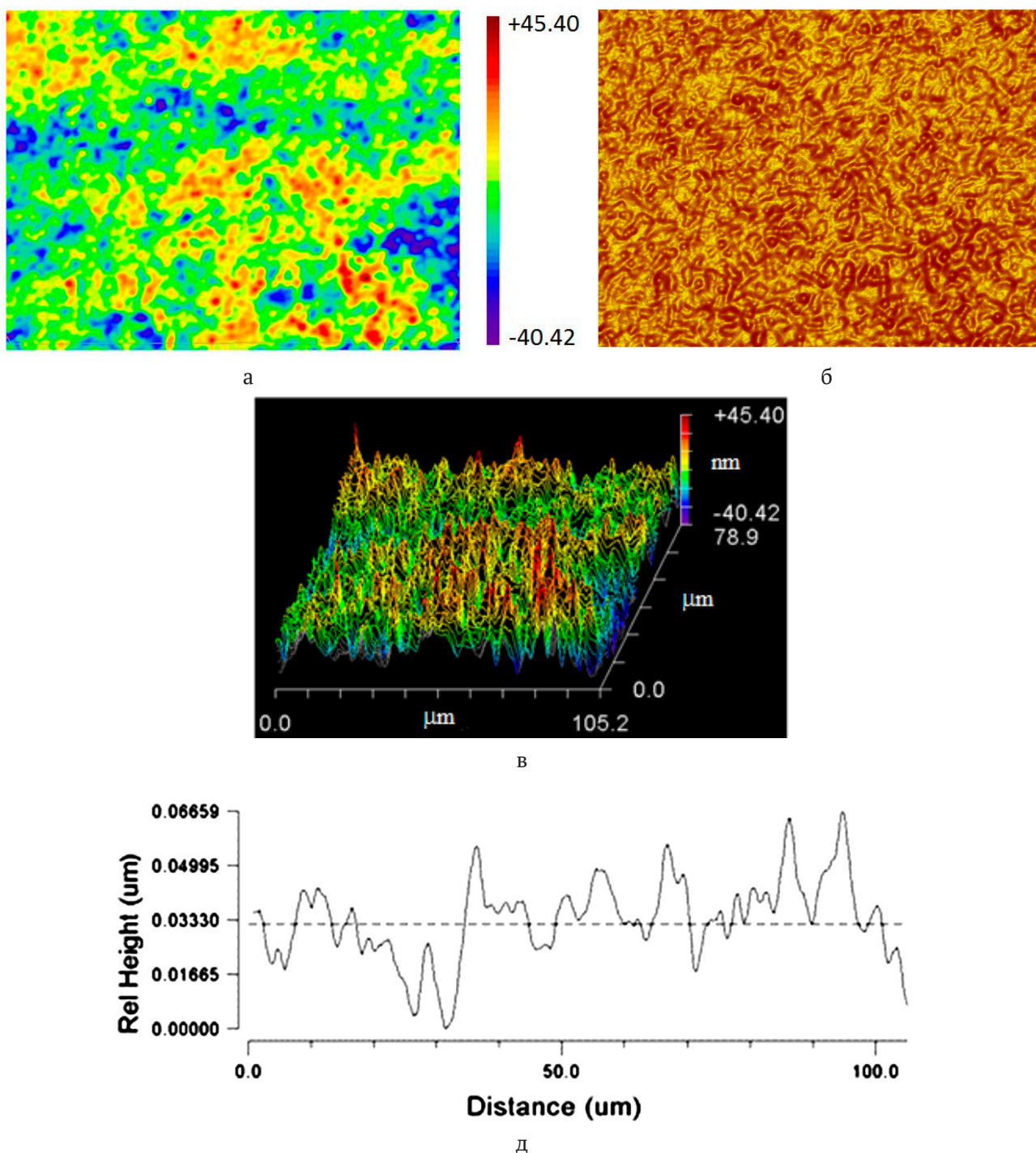
Увеличение плотности загрузки качественно не изменяет топографию поверхности покрытий (рис. 4). На поверхности покрытия увеличивается количество «сфероидов», они становятся более мелкими и образуют агломераты различной формы. По этой причине выделение хорошо различимых сфероидов представляет сложную задачу.

На поверхности встречаются отдельные поры, вероятно, образовавшиеся в результате адсорбции пузырьков водорода, которые препятствуют осаждению покрытия на данном участке.

Имеющиеся на поверхности покрытия углубления линейной формы, вероятно, также могут быть связаны с путями удаления пузырьков водорода с поверхности покрытия. Другой причиной их возникновения может являться недостаточно качественная полировка стальной подложки.

Увеличение плотности загрузки до  $2 \text{ дм}^2/\text{л}$  приводит к увеличению радиусов «сфероидов», что можно заключить из сравнения микрофотографий (рис. 4 и 5). В то же время высота «сфероидов» становится меньше. При максимальной в нашей серии экспериментов плотности загрузки  $3.0 \text{ дм}^2/\text{л}$  топография и микрорельеф растущего покрытия принципиально не изменяется,



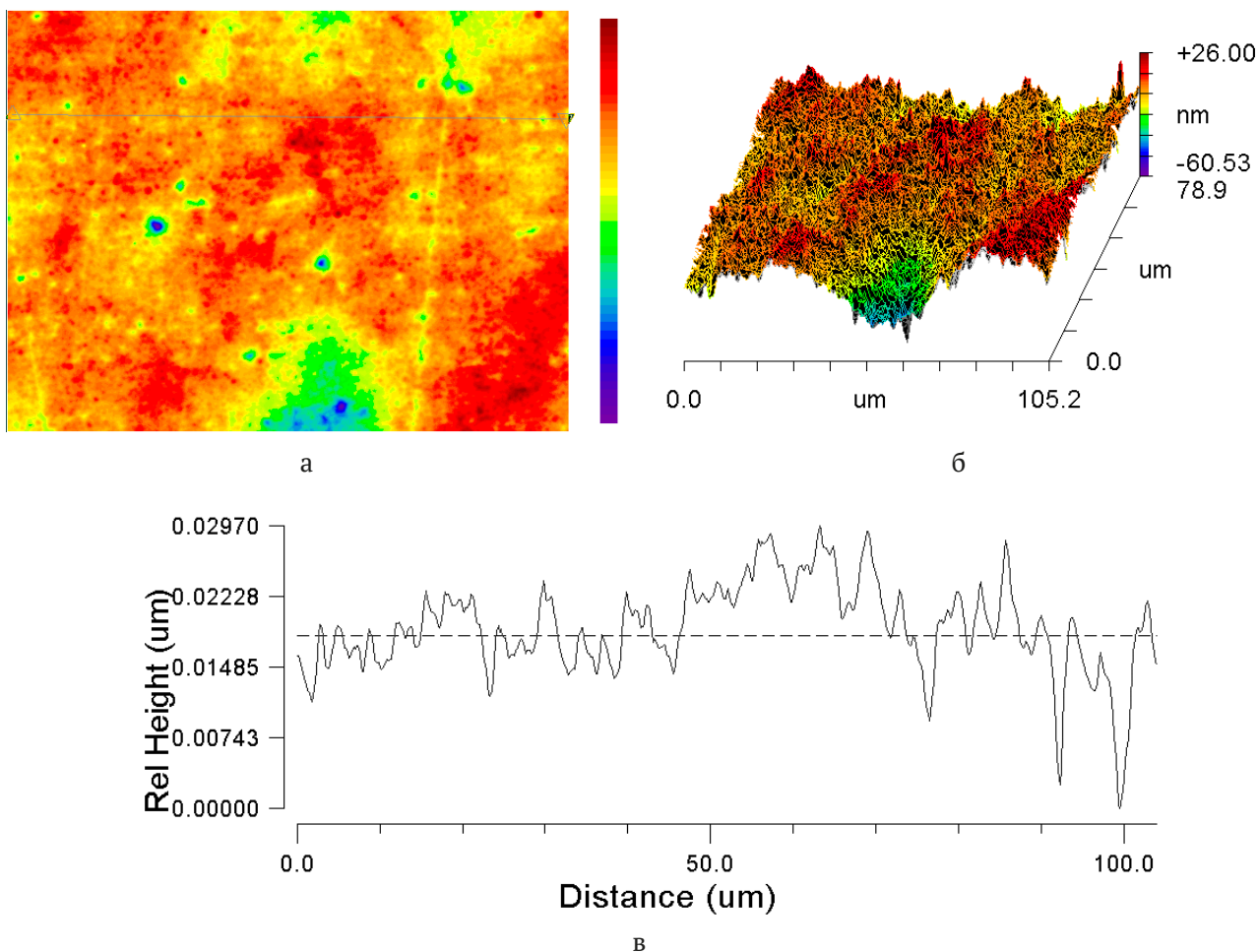


**Рис. 3.** Топография и микрорельеф покрытия: а – топографическая карта высот, б – карта градиентов; в – 3D изображение поверхности; г – микропрофиль вдоль выделенного направления. Плотность загрузки 0.5 дм<sup>2</sup>/л

помимо «сфероидов» наблюдаются те же характерные элементы структуры – поры, линейные углубления.

Для более детального сравнения шероховатости были проанализированы параметры шероховатости покрытий, полученных при исследованных плотностях загрузки (табл. 2).

Сравнение параметров микрошероховатости покрытий указывает на то, что с ростом плотности загрузки шероховатость покрытий не имеет тенденции к увеличению. Более того, полученные при плотности загрузки 2.0 дм<sup>2</sup>/л параметры микрошероховатости покрытий являются минимальными в исследованной серии образцов.



**Рис. 4.** Топография и микрорельеф покрытия: а – топографическая карта высот, б – 3D изображение поверхности; в – микропрофиль вдоль выделенного направления. Плотность загрузки 1.0 дм<sup>2</sup>/л

**Таблица 2.** Параметры микрошероховатости Ni-P покрытий, полученных при различной плотности загрузки

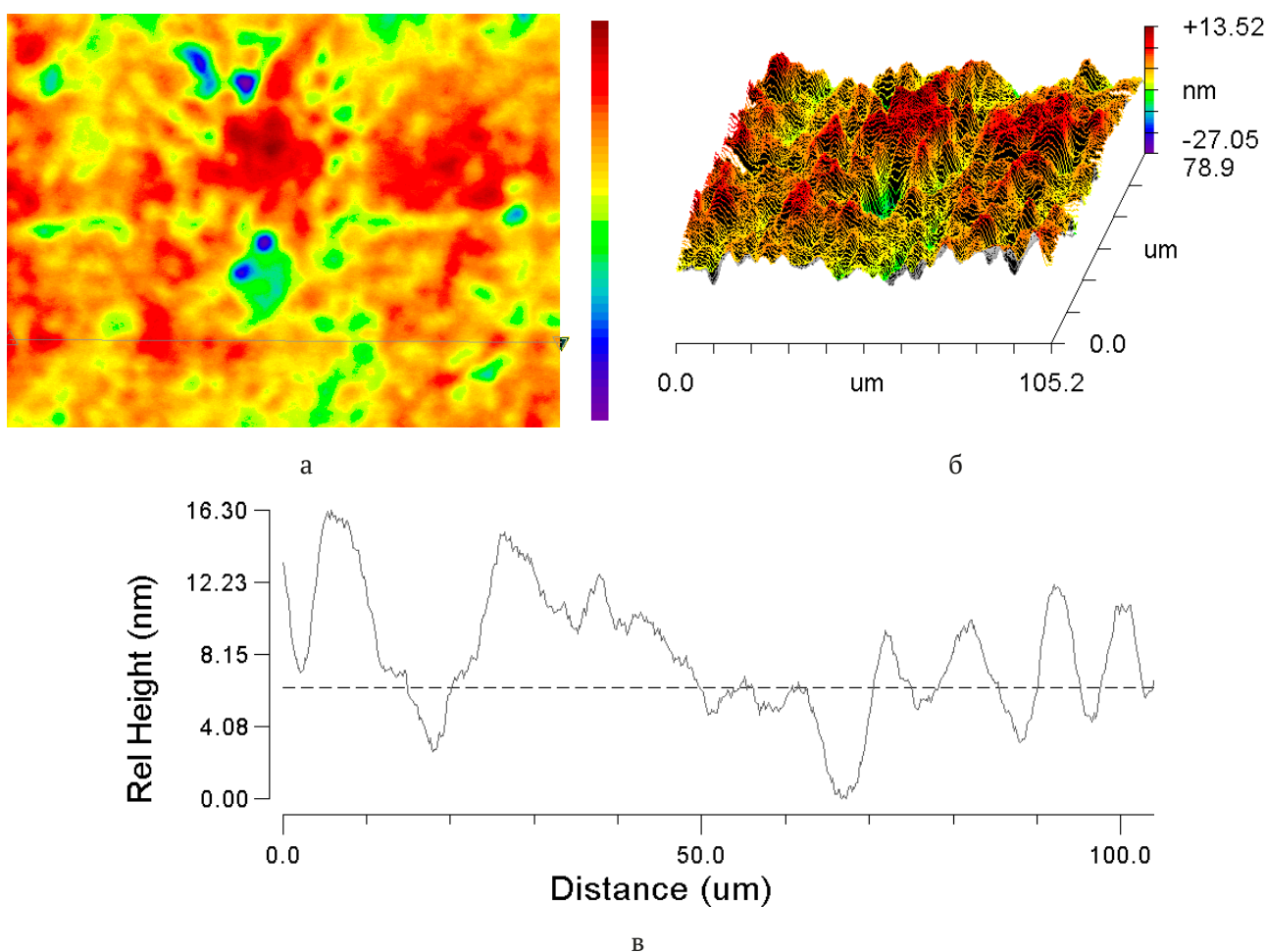
Плотность загрузки, дм <sup>2</sup> /л	$R_a$ , нм	$rms$ , нм	$R_z$ , нм	$PV$ , нм
0.5	8.5±2.1	10.8±2.6	54.7±23.9	81.1±17.4
1.0	7.1±1.4	9.3±1.5	62.5±4.9	95.6±12.6
2.0	4.7±1.2	6.2±1.6	26.8±1.3	50.3±7.4
3.0	5.2±1.3	7.4±0.3	51.3±16.6	72.5±25.0

При плотности загрузки 3.0 дм<sup>2</sup>/л параметры микрошероховатости также сравнительно малы. Некоторое их увеличение, возможно, связано с тем, что при данной плотности загрузки в конце осаждения происходит локализация роста покрытия. Это вызывает появление на поверхности покрытия образований неправильной формы высотой ~100 нм, выступающих над остальной гладкой поверхностью (рис. 6). Примерный диаметр таких образований 100–250 мкм.

Причина возникновения таких образований может быть связана с тем, что процесс осажде-

ния происходит с низкой скоростью, поверхность покрытия не успевает обновляться, и отравляется примесными соединениями, адсорбированными из раствора. Активными остаются только отдельные участки растущей поверхности, что и вызывает локализацию роста покрытия.

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



**Рис. 5.** Топография и микрорельеф покрытия: а – топографическая карта высот, б – 3D изображение поверхности; в – микропрофиль вдоль выделенного направления. Плотность загрузки 2.0 дм<sup>2</sup>/л

$\left(\frac{r}{h}\right)$  (рис. 7) из профилограмм. Для обработки использовали фрагменты профилограмм, где «сфероиды» явно не перекрываются.

Средние значения для каждой из плотностей загрузки были получены усреднением по нескольким образцам, на каждом из которых было получено от 70 до 200 экспериментальных значений. Результаты обработки представлены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что изменение параметров  $\bar{h}$ ,  $\bar{r}$  и отношения  $\left(\frac{r}{h}\right)$  носит немонотонный характер. С увеличением плотности загрузки до 1 дм<sup>2</sup>/л радиусы и высоты «сфероидов» уменьшаются, при этом отношение  $\left(\frac{r}{h}\right)$  почти не изменяется. Последнее обстоятельство указывает на близкий характер роста покрытий. В то же время

снижение средних радиусов и высот «сфероидов» может быть связано с усилением пассивационных явлений в ходе роста покрытия. Более высокая плотность загрузки вызывает более интенсивное подкисление приэлектродного слоя раствора, снижение скорости осаждения, усиление ингибирования продуктами процесса осаждения.

Дальнейшее увеличение плотности загрузки до 2.0 дм<sup>2</sup>/л приводит к заметному увеличению радиусов «сфероидов» при незначительном уменьшении их высот. Эти противоположные тенденции в изменении параметров «сфероидов» приводят к значительному росту отношения  $\left(\frac{r}{h}\right)$ .

Одной из вероятных причин увеличения радиусов «сфероидов» может являться то, что метод интерференционной микроскопии и 3D профилографии не обладает достаточным разрешением для исследования тонкой структуры образующихся «сфероидов». Возможно, наблю-



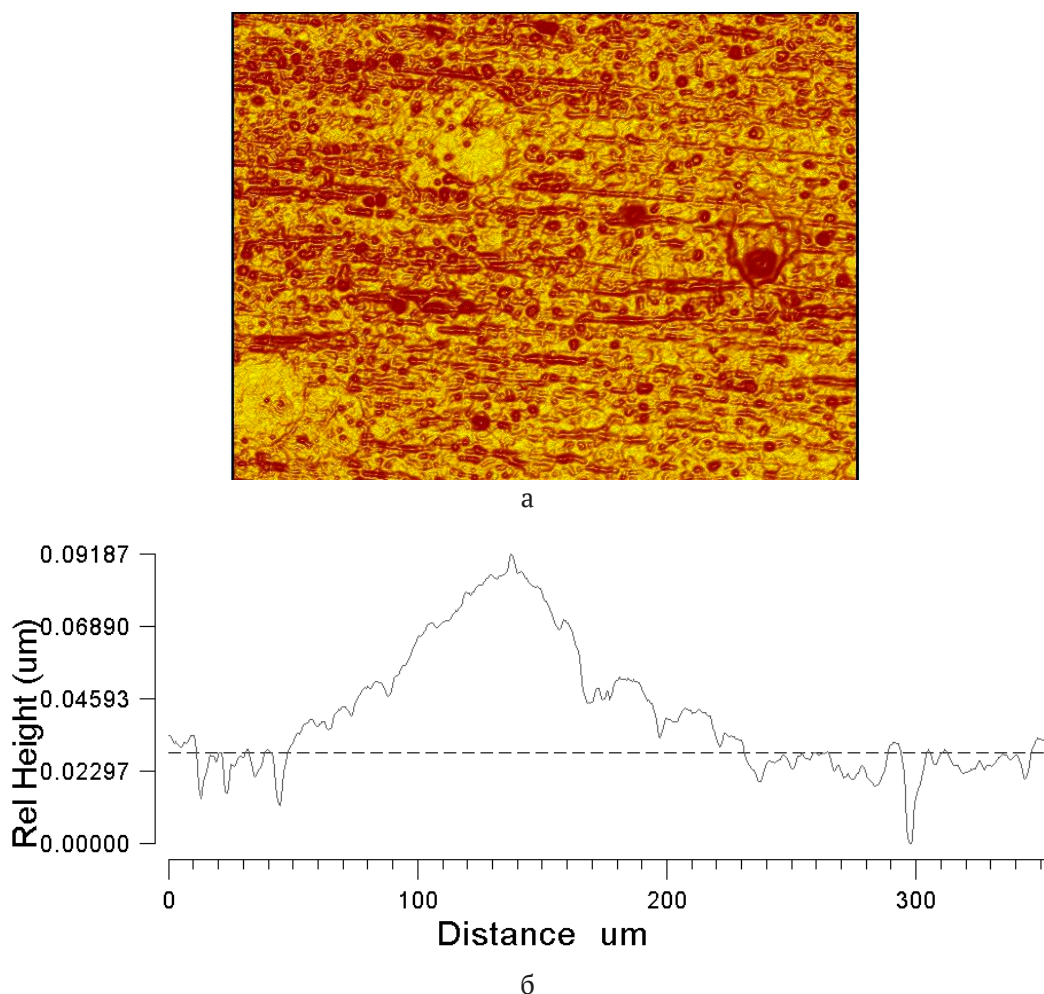


Рис. 6. Топография и микрорельеф Ni-P покрытий, полученных при плотности загрузки 3.0 дм<sup>2</sup>/л: а – карта градиентов, б – микропрофиль вдоль выделенного направления

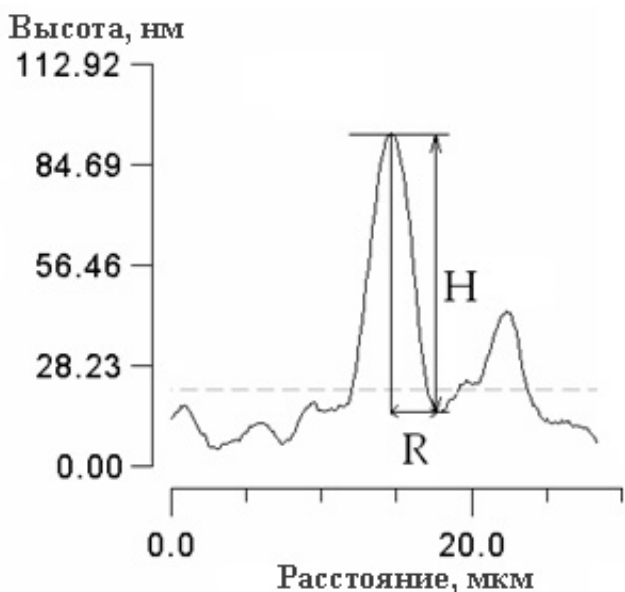


Рис. 7. Схема обработки профилограмм

даемые в данных условиях «сфероиды» представляют собой агрегаты из более мелких «сфероидов». На сложную структуру «сфероидов», в частности, указывают результаты, полученные методом АСМ [25–27]. В то же время нельзя исключать, что в условиях достаточно низкой каталитической активности растущего осадка и низкой скорости осаждения единственной возможностью продолжать рост является рост в горизонтальном направлении, позволяющий генерировать ювенильную поверхность осадка. Близкие явления наблюдались при росте покрытий в присутствии стабилизирующих добавок [23].

При плотности загрузки 3.0 дм<sup>2</sup>/л происходит уменьшение радиусов и отношения  $\left(\frac{r}{h}\right)$  при слабом изменении высоты «сфероидов» (табл. 3).

Несмотря на сложный характер изменения параметров «сфероидов», мы попытались ис-



**Таблица 3.** Параметры, характеризующие размеры сфероидов и скорости их роста в вертикальной плоскости ( $V_v$ ) и плоскости подложки ( $V_s$ )

Плотность загрузки, $\text{дм}^2/\text{л}$	$\bar{r}$ , мкм	$\bar{h}$ , нм	$\left(\frac{\bar{r}}{\bar{h}}\right)$	$V_r$ , нм/с	$V_b$ , нм/с
0.5	2.77±0.14	21.22±1.46	143±9	880±46	6.74±0.44
1	1.53±0.08	11.1±0.7	155±9	994±59	6.40±0.01
2	3.63±0.26	8.1±0.7	478±29	2319±139	4.85±0.01
3	2.35±0.18	10.7±1.4	264±26	1073±107	4.05±0.01

пользовать механизм слоистого роста для описания процессов их роста [22–23, 25]. В рамках этого механизма были определены средние скорости роста «сфероидов» в латеральном ( $V_r$ ) и нормальном направлениях ( $V_b$ ) (табл. 3).

Анализ результатов табл. 3 указывает на то, что увеличение плотности загрузки приводит к замедлению скорости нормального роста. Следует отметить, что ее увеличение с 0.5 до 1.0  $\text{дм}^2/\text{л}$  оказывает достаточно слабое влияние на скорости роста как в нормальном, так и в латеральном направлениях.

Основная причина замедления нормального роста – это подкисление раствора химического никелирования в процессе осаждения покрытия (табл. 1). Еще в большей мере происходит подкисление приповерхностного слоя раствора [28]. Эти изменения состава раствора блокируют вертикальный рост.

Замедление нормального роста со снижением pH раствора отмечалось ранее [23]. Подкисление раствора с ростом плотности загрузки должно приводить и к замедлению латерального роста, однако результаты указывают на увеличение скорости роста «сфероидов» в данном направлении. Вероятно, это связано с тем, что в данном случае в результате профилометрических измерений мы регистрируем размеры не единичного «сфероида», а образования, состоящего из нескольких «сфероидов».

Дальнейшая обработка полученных результатов заключалась в статистическом анализе выборок радиусов и высот «сфероидов», отношения  $r/h$  для каждой из исследованных плотностей загрузок.

Для каждой плотности загрузки были получены гистограммы распределения сфероидов по размерам (отдельно были построены гистограммы распределения по  $r$  и  $h$ ), и распределения отношения этих величин ( $r/h$ ). На рис. 8–9 представлены гистограммы распределения величин  $r$ ,  $h$  и отношений  $r/h$  для покрытий, полученных при разных плотностях загрузки.

Для того чтобы оценить соответствие полученных распределений нормальному закону, были рассчитаны значения коэффициентов асимметрии ( $\gamma_1^*$ ), эксцесса ( $\gamma_2^*$ ) и допустимые для нормального распределения значения этих коэффициентов [28]:

$$|\gamma_1^*| \leq \gamma_{1, \text{норм}}^* \tag{1}$$

$$|\gamma_2^*| \leq \gamma_{2, \text{норм}}^* \tag{2}$$

Максимальные допустимые значения коэффициентов асимметрии ( $\gamma_{1, \text{норм}}^*$ ) и эксцесса ( $\gamma_{2, \text{норм}}^*$ ) рассчитывали по следующим формулам:

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

$$\gamma_{2, \text{норм}}^* = 5\sqrt{D(\gamma_2^*)}, \tag{4}$$

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

$$D(\gamma_1^*) = \frac{6(n-1)}{(n+1)(n+3)}, \tag{5}$$

$$D(\gamma_2^*) = \frac{24n(n-2)(n-3)}{(n+1)^2(n+3)(n+5)}. \tag{6}$$

В табл. 4–6 представлены результаты прове-

**Таблица 4.** Статистические параметры распределения «сфероидов» по радиусам

Плотность загрузки, $\text{дм}^2/\text{л}$	$r$ , мкм	$\gamma_1^*$	$\gamma_2^*$	$n$	$\gamma_{1, \text{норм}}^*$	$\gamma_{2, \text{норм}}^*$
0.5	2.8±0.1	1.76	0.81	142	0.60	1.94
1	1.5±0.1	0.78	1.02	195	0.52	1.68
2	3.6±0.3	-0.11	0.46	82	0.78	2.46
3	2.4±0.2	0.28	0.59	71	0.84	2.62

**Таблица 5.** Статистические параметры распределения «сфероидов» по высотам

Плотность загрузки, $\text{дм}^2/\text{л}$	$h$ , нм	$\gamma_1^*$	$\gamma_2^*$	$n$	$\gamma_{1\text{ норм}}^*$	$\gamma_{2\text{ норм}}^*$
0.5	$21.2 \pm 1.5$	1.10	0.90	142	0.60	1.94
1	$11.1 \pm 0.7$	1.52	1.15	195	0.52	1.68
2	$8.1 \pm 0.7$	1.64	0.95	82	0.78	2.46
3	$10.7 \pm 1.4$	1.25	1.18	71	0.84	2.62

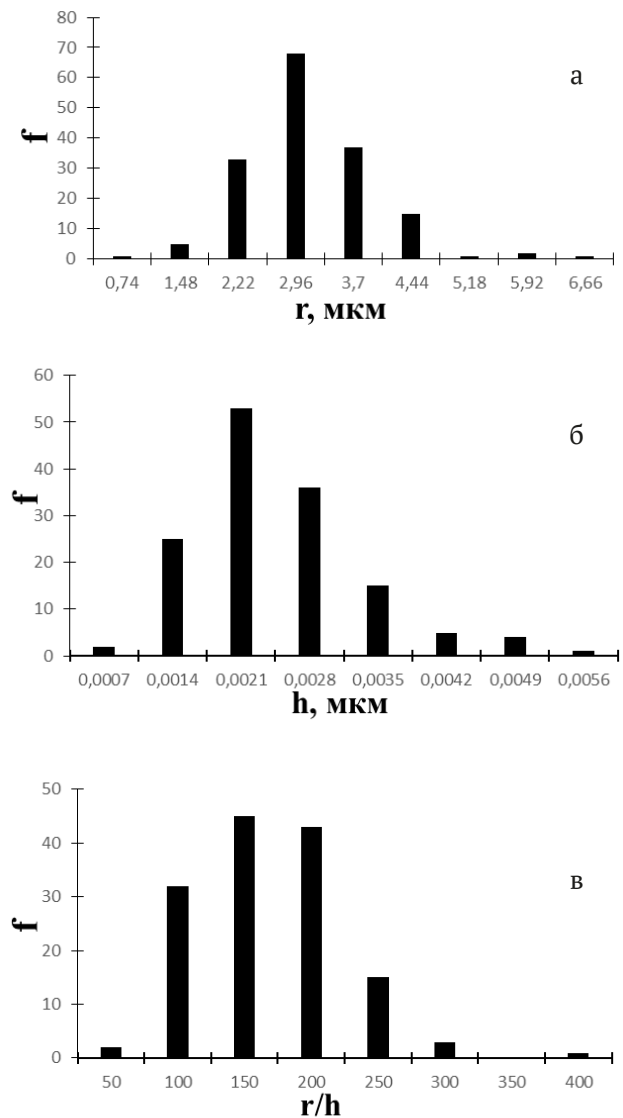
**Таблица 6.** Статистические параметры распределения «сфероидов» по отношениям  $r/h$ 

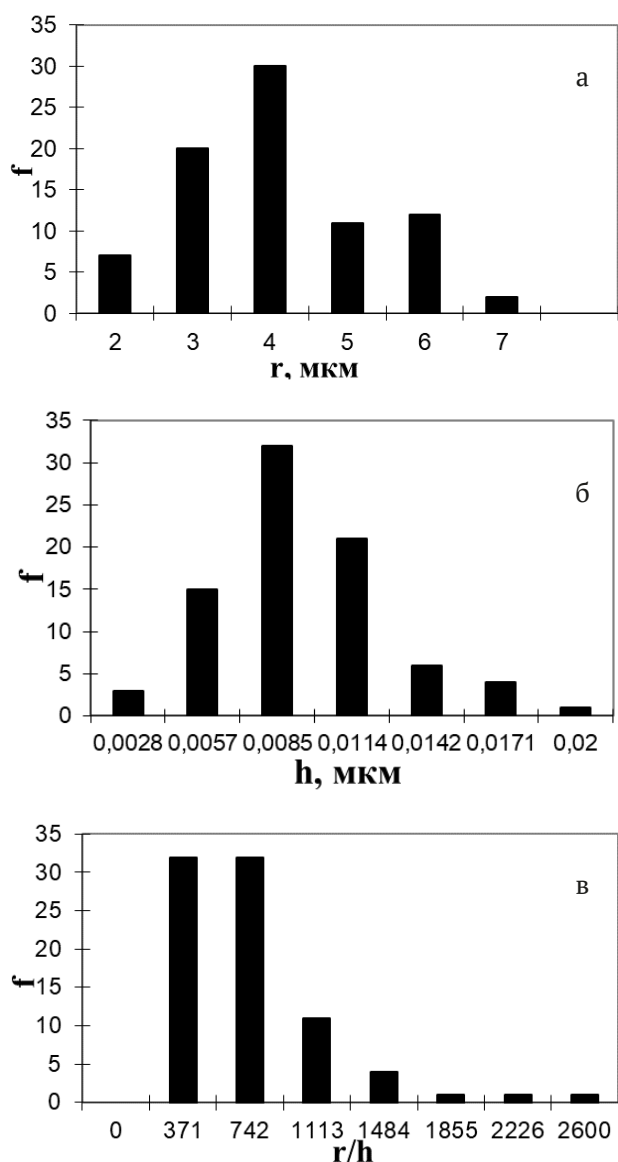
Плотность загрузки, $\text{дм}^2/\text{л}$	$r/h$	$\gamma_1^*$	$\gamma_2^*$	$n$	$\gamma_{1\text{ норм}}^*$	$\gamma_{2\text{ норм}}^*$
0.5	$143 \pm 9$	1.66	0.81	142	0.60	1.94
1	$155 \pm 9$	22.2	3.69	195	0.52	1.68
2	$478 \pm 29$	8.88	2.57	82	0.78	2.46
3	$264 \pm 26$	0.11	0.51	71	0.84	2.62

денных расчетов для образцов, полученных при различных плотностях загрузки.

Сравнение коэффициентов асимметрии и эксцесса, рассчитанных для выборки экспериментальных значений параметров «сфероидов», с аналогичными коэффициентами для нормального распределения позволяет сделать вывод о том, что для большей части плотностей загрузки распределение «сфероидов» по размерам не подчиняется нормальному закону. Отклонения от нормального закона обусловлены повышенными значениями коэффициента асимметрии. Наиболее неоднородным является распределение параметра  $r/h$ . Это очевидно даже из внешнего вида гистограмм (рис. 8в, 9в) без дополнительной статистической обработки. Коэффициент эксцесса для большинства случаев соответствует нормальному распределению.

Соответствие распределения «сфероидов» по размерам нормальному закону может указывать на то, что все «сфероиды» растут по одному механизму. О возможной одновременной реализации механизмов нормального и слоистого роста упоминалось в работе [24]. В использованных нами условиях осаждения не наблюдалось «сфероидов» с малыми значениями отношения  $r/h$ , что характерно для механизма нормального роста. Поэтому отклонения от нормального распределения могут быть связаны с тем, что в ряде случаев вместо единичных сфероидов, мы регистрируем агрегаты из этих «сфероидов». Используемый нами метод не обладает необходимым разрешением по горизонтали. Для этого следует использовать метод атомно-силовой микроскопии, однако в виду трудоемкости метода получить аналогичный объем выборки будет затратно. Наличие отдельных «сфе-


**Рис. 8.** Гистограмма распределения «сфероидов»: а – по  $r$ , б – по  $h$ , в – по отношению  $r/h$ ,  $f$  – частота. Плотность загрузки  $0.5 \text{ дм}^2/\text{л}$



**Рис. 9.** Гистограмма распределения «сфероидов»: а – по  $r$ , б – по  $h$ , в – по отношению  $r/h$ ,  $f$  – частота. Плотность загрузки 2,0 дм<sup>3</sup>/л

роидов» и агрегатов из них в одной статистической выборке, возможно, приводит к отклонениям от нормального закона.

В то же время полученные результаты не противоречат механизму слоистого роста, поскольку в процессе осаждения покрытия происходит изменение pH электролита, снижение скорости осаждения, что может усилить пассивационные явления на растущей поверхности. Из-за этого движение отдельных атомных слоев, распространяющихся по поверхности, может быть заблокировано. По этой причине возникает несколько центров роста (несколько пакетов слоев роста). Эти вновь возникшие «сфероиды» рас-

тут до тех пор, пока они не перекрываются друг с другом (рис. 1б). Таким образом, происходит структурирование растущего «сфероида». Округлая форма этих образований обусловлена тем, что при этом достигается минимальная поверхностная энергия на границе раздела «сфероид»-раствор, поскольку аморфная структура покрытий не требует кристаллической огранки. Полагая, что изменения механизма роста не происходит, можно предположить, что это не скажется существенным образом на результатах расчета, представленных в табл. 3.

#### 4. Заключение

Таким образом, изучение процессов роста при плотностях загрузки от 0,5 до 3,0 дм<sup>3</sup>/л позволяет сделать заключение о том, что увеличение плотности загрузки в исследованном интервале значений не приводит к повышению шероховатости покрытий. Вероятно, условием перехода к механизму нормального роста и соответствующему повышению шероховатости покрытий является достаточно высокая каталитическая активность поверхности одновременно с разрядом ионов никеля в диффузионном или диффузионно-кинетическом режиме, что может иметь место при повышении температуры раствора химического никелирования или при снижении концентрации ионов никеля [24].

Повышение плотности загрузки усиливает подкисление раствора химического никелирования в процессе осаждения, что способствует повышению содержания фосфора в покрытиях и, как следствие, снижению их каталитической активности в реакции окисления восстановителя (гипофосфита натрия), из-за чего скорость осаждения заметно падает.

В условиях низкой скорости осаждения (низкой каталитической активности покрытий), по-видимому, не создаются условия для разряда ионов никеля в диффузионном режиме и переходу к механизму нормального роста с образованием дендритных осадков. Поэтому при увеличении плотности загрузки могут формироваться покрытия со сглаженной поверхностью.

Некоторое дополнительное увеличение шероховатости происходит только тогда, когда скорость осаждения снижается почти до нуля, и процесс роста происходит только на отдельных активных участках поверхности покрытия.

Полученные результаты следует принимать во внимание при осаждении Ni-P покрытий на поверхность оптического волокна.

**Заявленный вклад авторов**

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

**Конфликт интересов**

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

**Список литературы**

1. *Electroless nickel plating: fundamentals to applications*. Delaunoy F., Vitry V., Bonin L. (eds.). CRC Press. 2019: 446. <https://doi.org/10.1201/9780429466274>
2. Sudagar J., Lian J., Sha W. Electroless nickel, alloy, composite and nano coatings – a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013;571(15): 183–204. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.107>
3. Chintada V. B., Koona R., Raju Bahubalendruni M. V. A. State of art review on nickel-based electroless coatings and materials. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. 2021;7(4): 1–14. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00568-7>
4. Muraliraja R., Selvan R. A. S., ... Sudagar J. A review of electroless coatings on non-metals: Bath conditions, properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2023;960: 170723. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170723>
5. Biswas P., Das S. K., Sahoo P. Investigation of tribological and corrosion performance of duplex electroless Ni-P/Ni-Cu-P coatings. *Materials Today: Preceedings*. 2023;80(2): 1122–1129. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.12.119>
6. Oh S., Kim D., Kim K. Ch., Kim D.-I., Chung W., Shin B.-H. Electrochemical properties of electroless Ni plated super duplex stainless in 3.5% NaCl solution. *International Journal of Electrochemical Science*. 2023;18(10): 100287. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100287>
7. Lee B. Review of the present status of optical fiber sensors. *Optical Fiber Technology*. 2023;9: 57–79. [https://doi.org/10.1016/S1068-5200\(02\)00527-8](https://doi.org/10.1016/S1068-5200(02)00527-8)
8. Engelbrecht R. Fiber Optic strain and temperature sensing: overview of principles. *Proceedings Sensor*. 2017: 255–260. <https://doi.org/10.5162/sensor2017/B6.1>
9. Li J., Sun X., Huang L., Stolov A. Optical fiber for distributed sensing in harsh environments. *Fiber Optic Sensors and Applications XV*, 13. 2017; 106540E. <https://doi.org/10.1117/12.2305433>
10. Liu H. H., Hu D. J. J., Sun Q., ... Shum P. P. Specialty optical fibers for advanced sensing applications. *Opto-Electronic Science*. 2023;2(2): 220025. <https://doi.org/10.29026/oes.2023.220025>
11. Salunkhe T. T., Kim I. T. Sequential dual coating with thermosensitive polymers for advanced fiber optic temperature sensors. *Sensors*. 2023;23(6): 2898. <https://doi.org/10.3390/s23062898>
12. Janani R., Majumder D., Scrimshire A., ... Bingham P. A. From acrylates to silicones: a review of common optical fibre coatings used for normal to harsh environments. *Progress in Organic Coatings*. 2023;180: 107557. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107557>
13. Popelka M., Stolov A. A., Hokansson A. S., Li J., Hines M. J. A new polyimide coating for optical fibers: demonstration of advantageous characteristics in harsh environments. *Optical Components and Materials XIX*. 2022;11997: 119970J. <https://doi.org/10.1117/12.2608322>
14. Popov S. M., Voloshin V. V., Vorobyov I. L., ... Chamorovski Y. K. Optical loss of metal coated optical fibers at temperatures up to 800 °C. *Optical Memory and Neural Networks (Information Optics)*. 2012;21(1): 45–51. <https://doi.org/10.3103/S1060992X12010080>
15. Lupi C., Vendittozzi C., Ciro E., Felli F., Pilone D. Metallurgical aspects of Ni-coating and high temperature treatments for FBG spectrum regeneration. *Materials*. 2023;16(8): 2943. <https://doi.org/10.3390/ma16082943>
16. Filas R. W. Metallization of silica optical fiber. *MRS Proceedings*. 1998;531: 263–268. <https://doi.org/10.1557/PROC-531-263>
17. Wysokiński K, Stańczyk T., Gibała K., ... Nasiłowski T. New methods of enhancing the thermal durability of silica optical fibers. *Materials*. 2014;7: 6947–6964. <https://doi.org/10.3390/ma7106947>
18. Rosolem J. B., Penze R. S., Bassan. F. R., ... Junior M. A. R. Electroless nickel-plating sealing in FBG pressure sensor for thermoelectric power plant engines applications. *Journal of Lightwave Technology*. 2019;37(18): 4791–4798. <https://doi.org/10.1109/JLT.2019.2920120>
19. Mei X., Jiang B. Thick nickel coating on surface of quartz optical fiber by electrochemical deposition method. *Applied Mechanics and Materials*. 2015;727-728: 51–55. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.727-728.51>
20. Shiuea Sh.-Ts., Yang C.-H., Chub R.-Sh., Yang Ts.-J. Effect of the coating thickness and roughness on the mechanical strength and thermally induced stress voids in nickel-coated optical fibers prepared by electroless plating method. *Thin Solid Films*. 2005;485: 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.04.024>
21. Huang L., Wang Zh., Li Zh., Deng W. Electroless nickel plating on optical fiber probe. *Chinese Optics Letters*. 2009;6: 472–474. <https://doi.org/10.3788/COL20090706.0472>
22. Петухов И. В. О механизме роста Ni-P покрытий, получаемых методом химического осаждения. *Электрохимия*. 2007;43(1): 36–43. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9464514>
23. Петухов И. В. Влияние компонентов раствора химического никелирования на топографию и микрорельеф Ni-P покрытий. *Электрохимия*. 2008;44(2): 161–172. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=9603578>
24. Петухов И. В., Медведева Н. А., Мушинский С. С., Набиуллина М. Р. Причины образования металлической фазы в растворах химического никелирования. *Журнал прикладной химии*. 2012;85(1): 32–37. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=43912048>
25. Петухов И. В., Семенова В. В., Медведева Н. А., Оборин В. А. Влияние времени осаждения на процессы формирования Ni-P покрытий. *Вестник Пермского университета. Серия: Химия*. 2011;3(3): 47–56. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17563299>
26. Wang J.-Y., Peng B., Xie H.-N., Cai W.-B. In situ ATR-FTIR spectroscopy on Ni-P alloy electrodes. *Electrochimica*



*Acta*. 2009;54(6): 1834–184. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.10.015>

27. Elansezhian R., Ramamoorthy B., Kesavan N. The influence of SDS and GTAB surfactants on the surface morphology and surface topography of electroless Ni-P deposits. *Journal of Materials Processing Technology*. 2009;209: 233–240. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2008.01.057>

28. Вашкялис П.-А. Ю. *Закономерности и механизм автокаталитического восстановления металлов в водных растворах*. Диссертация доктора химических наук. Вильнюс: 1982. 405 с.

29. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. *Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии*. М: Высшая школа; 1978. 319 с.

### Информация об авторах

*Петухов Игорь Валентинович*, к. х. н., доцент кафедры физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-3110-668x>  
[petukhov-309@yandex.ru](mailto:petukhov-309@yandex.ru)

*Медведева Наталья Александровна*, к. х. н., доцент, заведующая кафедрой физической химии Пермского государственного национального исследовательского университета (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-0042-5418>  
[nata-kladova@yandex.ru](mailto:nata-kladova@yandex.ru)

Поступила в редакцию 19.10.2023; одобрена после рецензирования 18.04.2024; принята к публикации 15.05.2024; опубликована онлайн 25.03.2025.