

УДК 621.793.3:669.248

ГАЛЬВАНИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ БЛЕСТЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-БОР

¹Ананьева Е.Ю., ¹Рогожин В.В., ¹Михаленко М.Г., ¹Пачурин Г.В., ²Москвичев А.Н.¹ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева», Нижний Новгород, e-mail: tesma@mts-nn.ru;²Институт проблем машиностроения РАН – филиал ФГБНУ «Федеральный исследовательский
центр Институт прикладной физики РАН» (ИПМ РАН), Нижний Новгород

Свойства никелевых покрытий значительно меняются при легировании их неметаллами. В работе исследован состав и некоторые критические функциональные характеристики покрытий никель-бор, полученных при введении в состав электролита никелирования более широкого спектра современных борсодержащих добавок. Показано, что введением в стандартный электролит блестящего никелирования борсодержащей добавки можно получить блестящие покрытия никель-бор различного функционального назначения. Установлено взаимное влияние борсодержащей и блескообразующих добавок на состав сплава никель-бор, его блеск, внутренние напряжения, термостойкость. Вводимая борсодержащая добавка увеличивает внутренние напряжения в покрытии, а блескообразующие добавки снижают содержание бора в сплаве и термостойкость покрытия. Осаждение зеркально-блестящих, ненапряженных, термостойких покрытий никель-бор возможно только при оптимальных значениях температуры, плотности тока и концентрации добавок. Введение борсодержащей добавки практически не сказывается на рассеивающей способности электролитов блестящего никелирования, а очистка отработанных электролитов от продуктов реакций добавок может проводиться с использованием стандартных методов очистки.

Ключевые слова: покрытия никель-бор, борсодержащие добавки, блескообразователи, функциональные свойства

THE GALVANIC DEPOSITION OF SHINY NICKEL-BORON COATINGS

¹Ananeva E.Yu., ¹Rogozhin V.V., ¹Mikhalenko M.G., ¹Pachurin G.V., ²Moskvichev A.N.¹Nizhniy Novgorod State Technical University (NSTU) n.a. R.E. Alekseev,
Nizhniy Novgorod, e-mail: tesma@mts-nn.ru;²Federal Research Center Institute of Applied Physics Russian Academy
of Sciences (IPM RAS), Nizhniy Novgorod

Properties of nickel coatings change significantly when alloyed with nonmetals. The composition and some critical functional characteristics of nickel-boron coatings obtained by introducing a wider range of modern boron-containing additives into the nickel electrolyte are investigated. It is shown that the introduction of the standard electrolyte shiny Nickel plating with boron-containing additives, you can obtain a shiny coating Nickel-boron functionality. There is mutual influence and boron-containing brightening additives on the composition of the alloy Nickel-boron, its brightness, internal stress, temperature resistance. Enter boron additive increases the internal stresses in the coating, and brightening additives reduce the content of boron in the alloy and temperature resistant coating. The deposition a mirror-shiny, non-tensioned, heat-resistant coatings, Nickel-boron, it is possible only with the optimal values of temperature, current density and additive concentration. Introduction boron-containing additive has practically no effect on the scattering power of the electrolyte shiny Nickel plating and purification of spent electrolyte from the reaction products of additives can be carried out using standard cleaning methods.

Keywords: a nickel-boron covers, boron containing additives, blechurette, functional properties

Свойства никелевых покрытий значительно меняются при легировании их неметаллами. Особенно значительное улучшение свойств достигается при легировании никелевых покрытий малым количеством бора: повышается твердость, износостойкость, термостойкость, коррозионная стойкость, паяемость и свариваемость таких покрытий. Это расширяет область применения изделий с таким покрытием.

Функциональные покрытия никель-бор могут быть получены введением в стандартные электролиты никелирования некоторых борсодержащих добавок (БСД): восстановителей или полиэдрических боратов [1–3]. Такие добавки, как ПАВ, могут конкурировать

при электроосаждении с традиционными блескообразующими добавками (БОД), влияя на структуру, свойства и состав самого покрытия. Например, введение 1,4-бутиндиола значительно увеличивает блеск никелевого покрытия и улучшает его ультразвуковую микросварку, но снижает содержание бора в сплаве [2]. Влияние других БОД на состав и характеристики покрытий никель-бор практически не изучено.

Целью данной работы является исследование состава и некоторых критических функциональных характеристик покрытий никель-бор, полученных при введении в состав электролита никелирования более широкого спектра современных БОД,

таких как НИБ-3 (НИБ-М), НИБ-11(12), 1,4-бутиндиол, сахарин, хлорамин Б, формалин, входящих в технологию «Лимеда НБ-2», «Лимеда НС-2» и применяемых на ряде российских предприятий автомобилестроения.

Для исследований использовался стандартный электролит никелирования Уоттса с борсодержащей добавкой декагидродекабората натрия (ДГБН) [2], куда дополнительно вводились различные блескообразующие добавки.

Влияние БОД на состав сплава никель-бор определялось потенциометрическим титрованием. Качество покрытия и рассеивающая способность электролита (РС) проверялись на щелевой ячейке Молера. Проверка покрытия на термостойкость проводилась при температуре 4500 °С в воздушной атмосфере в течение 10 минут. Внутренние напряжения оценивались методом гибкого катода, степень блеска определялась с помощью зеркального блескомера, микрошероховатость – с помощью профилографа-профилометра П-201 [4].

Обычно, блестящие покрытия никель-бор должны удовлетворять свойствам термостойкости, паяемости, свариваемости, хорошей защитой от коррозии и термодиффузии металла-основы в покрытие, низкими внутренними напряжениями, что позволит использовать их для декоративных и функциональных целей.

Блеск никелевых покрытий увеличивается в порядке введения в электролит БСД, БОД и сахарина. Установлено, что только строгое поддержание оптимальной концентрации БОД в пределах 0,3–0,5 г/л дает возможность получения качественного осадка. Уменьшение или увеличение концентрации блескообразователей ведет к снижению блеска покрытий.

Установлено, что на блеск и микрошероховатость осадка большое влияние оказывают температура электролита, катодная плотность тока.

Повышение температуры с 20 до 50 °С в электролитах с НИБами значительно увеличивает блеск покрытий, что, вероятно, объясняется увеличением скорости физической или химической адсорбции БОД на выступающих вершинах и ребрах кристаллов осадка, тормозя их рост. Вследствие неодинаковой толщины диффузионного слоя больше добавок поступает и адсорбируется на микровыступах катода, чем на микровпадинах. По этой причине потенциал поляризации на микровыступах катода устанавливается более отрицательный, чем на микровпадинах, и быстрее происходит выделение металла на последних [5]. Это

и приводит к повышению степени блеска поверхности с 29,4% при 200 °С до 79,5% при 550 °С, а величина микрошероховатости R_a меняется с 0,26 мкм до 0,04 мкм.

Введение в серноокислый электролит только НИБов приводит, по сравнению с матовым покрытием, к появлению сильного блеска, но сужает интервал катодных плотностей тока до 3 А/дм², превышение которого дает образование на ближних участках катода гидроокиси никеля. Введение сахара позволяет увеличить допустимый предел плотности тока. Наиболее широкий интервал допустимых катодных плотностей тока и более высокая равномерность блеска были получены из электролитов с концентрацией БОД – 0,5 г/л и сахарина – 1,75 г/л, при плотности тока 4 А/дм² и выше. Для сравнения был проделан опыт, где использовались стандартные БОД 1,4-бутиндиол и сахарин. При сопоставлении результатов измерений блеска данного электролита с вариантом осаждения блестящего никеля, где БОД – НИБы, можно отметить значительное увеличение допустимых катодных плотностей тока и блеска покрытий, осажденных из электролитов с НИБами (соответственно 36,7% и 91,2%).

Исходя из вышесказанного, можно заключить, что осаждение зеркально-блестящих покрытий возможно только при оптимальных значениях температуры, плотности тока и концентрации блескообразователей в электролите, причем в присутствии НИБов и сахарина процесс электроосаждения можно интенсифицировать в несколько раз.

Введение блескообразующих добавок, однако, может повлиять на состав сплава никель-бор и его характеристики.

Бор, включаясь в покрытие, обеспечивает его термостойкость, в то же время БОД могут препятствовать включению бора в осадок никеля. Установлено, что термостойкими являются лишь те Ni-B покрытия, которые осаждаются из электролитов с добавками НИБов и сахарина, с концентрацией последнего менее 2–2,5 г/л, при концентрации борсодержащей добавки ДГБН 100 мг/л. При больших концентрациях сахарина наблюдается появление цветов побежалости при термообработке покрытий на воздухе, что затрудняет последующую пайку и сварку.

Явление снижения термостойкости Ni-B покрытия в присутствии сахарина и НИБов можно объяснить недостатком бора в осадке. Ввиду того, что серосодержащие соединения, к которым относится сахарин, являются каталитическими ядами для никеля, происходит подавление каталитической активности никелевой поверхности к распаду БСД, что приводит к снижению количества бора в катодном осадке (рис. 1, 2).

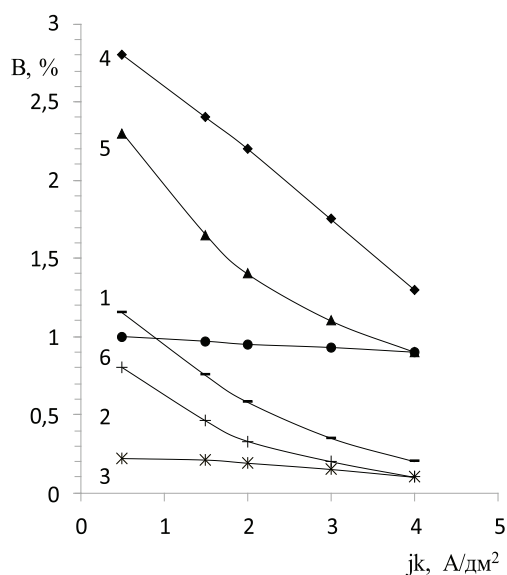


Рис. 1. Зависимость содержания бора (B , %) от катодной плотности тока (j_k , A/dm^2) в сернокислом электролите: 1 – БСД – 100 мг/л; 2 – БСД – 100 мг/л + сахарин – 2 г/л; 3 – БСД – 100 мг/л + сахарин – 1 г/л + БОД – 0,5 мл/л; 4 – БСД – 200 мг/л; 5 – БСД – 200 мг/л + сахарин – 2 г/л; 6 – БСД – 200 мг/л + сахарин – 2 г/л + БОД – 0,5 мл/л

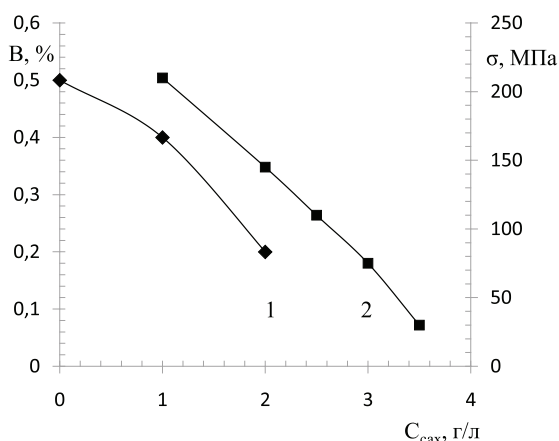


Рис. 2. Зависимость содержания бора (1) (B , %) в покрытии и внутренних напряжений (2) (σ , МПа) от концентрации сахарина ($C_{сах}$, г/л) в сернокислом электролите при: $j_k = 2 A/dm^2$, БСД – 100 мг/л + БОД – 0,5 мл/л

Включение бора в никелевое покрытие происходит в результате гетерогенной химической реакции, приводящей к распаду борсоединения [2, 3]. При малых плотностях тока скорости электрохимической реакции осаждения Ni и химической реакции распада БСД соизмеримы и бор включается в покрытие в достаточных количествах, обеспечивая термостойкость (0,7–1 %). При больших плотностях тока скорость электрохимической реакции возрастает, а хими-

ческой остается той же, в результате количество бора в покрытии уменьшается, что может привести к окислению покрытия при термовоздействии.

Поэтому для предотвращения окисления необходимо либо увеличивать концентрацию БСД, либо уменьшать плотность тока.

Установлено, что в присутствии БОД, а именно НИБов и сахарина минимальная концентрация БСД для получения блестящего термостойкого покрытия должна составлять не менее 100 мг/л. Так, например, явление снижения термостойкости Ni-B покрытия наблюдалось при концентрации БСД – 70 мг/л, при доведении ее до 100 мг/л термоокисления не наблюдалось даже при получении покрытий на больших плотностях тока. То есть для обеспечения функциональных свойств покрытий Ni-B необходимо строгое поддержание концентраций добавок в электролите на оптимальном уровне и четкое соблюдение режимов работы электролита.

Из рис. 1 видно, что при наличии в электролите сахарина совместно с НИБами, снижение процентного содержания бора в покрытии с ростом плотности тока незначительно, в то время как без НИБов оно более ощутимо (кривые 2, 3). Можно сделать предположение: в виду того, что НИБы сильные ПАВ, которые в значительной степени адсорбируются на катодной поверхности, происходит блокировка ее активных центров. Из-за этого уменьшается включение в никелевое покрытие не только бора, но и серы. Поэтому, несмотря на небольшое содержание бора в покрытии – 0,2 %, оно является термостойким. Концентрация серы в покрытии согласно литературным данным увеличивается с повышением температуры и уменьшается с повышением плотности тока [5]. Поэтому термостойкость покрытия Ni-B будет определяться соотношением скоростей включения бора и серы в это покрытие.

Известно, что в электролиты никелирования вводятся комбинации блескообразующих добавок: добавки 1 рода (1,4-бутиндиол, НИБы) дают блеск покрытий, выравнивание осадка, но вызывают высокие внутренние напряжения; добавки 2 рода (сахарин, формалин, хлорамин) стабилизируют блеск и компенсируют высокие внутренние напряжения, полученные от первых блескообразователей [6].

Установлено, что внутренние напряжения в электролитах никелирования увеличиваются при введении БСД, при этом можно отметить их рост с увеличением катодной плотности тока (рис. 3).

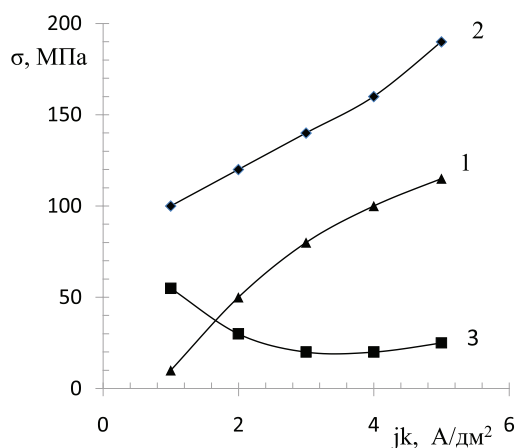


Рис. 3. Зависимость внутренних напряжений (σ , МПа) от катодной плотности тока (j_k , А/дм²) в сернокислом электролите: 1 – без добавок; 2 – БСД – 100 мг/л; 3 – БСД – 100 мг/л + сахарин 1 г/л

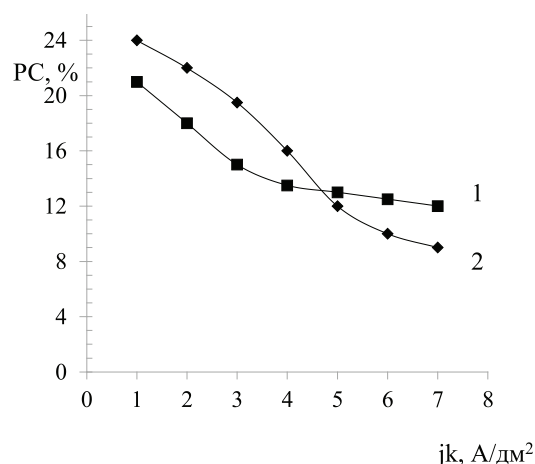


Рис. 4. Зависимость рассеивающей способности (РС, %) от катодной плотности тока (j_k , А/дм²) в сульфатном электролите: 1 – без добавок; 2 – БСД – 100 мг/л

Введение в данный электролит сахараина 1 г/л позволило скомпенсировать внутренние напряжения до 21 МПа, причем в этом случае наблюдается обратная зависимость: с увеличением плотности тока внутренние напряжения преимущественно снижаются. Дополнительное введение НИБов значительно увеличивает внутренние напряжения, отклонение стрелы прогиба образца в присутствии НИБов является максимальным, а величина внутренних напряжений составит около 210 МПа.

Чтобы снизить такие высокие внутренние напряжения, в сернокислый электролит был введен сахарин в больших количествах 2–2,5–3,5 г/л, при этом, как видно из рис. 2, наблюдается значительное снижение внутренних напряжений в покрытии без ухудшения других функциональных свойств: блеска, структуры осадка, коррозионной стойкости, хотя сохраняется опасность снижения термостойкости покрытия. Путем введения сахараина концентрацией 3,5 г/л в электролиты с НИБ удалось снизить внутренние напряжения от 210 МПа до 23,6 МПа. Такие значения внутренних напряжений не страшны в тонких слоях Ni-V покрытий, которые необходимы для изделий электронной техники, хотя, как было сказано выше, есть опасность снижения термостойкости покрытия.

Так как блестящие функциональные покрытия Ni-V могут наноситься на сложнопрофильные детали, то важна рассеивающая способность (РС) электролита. Рассеивающая способность электролита определялась при помощи пятисекционной целевой ячейки Молера. Зависимости РС

от плотности тока из электролитов с различными добавками отражены на рис. 4.

Увеличение РС при плотности тока до 5 А/дм² наблюдается при введении БСД в количестве 100 мг/л. С дальнейшим повышением плотности тока РС уменьшается до значений более низких, чем в электролите без добавок (рис. 4). То же наблюдается при введении БОД. Данное явление объясняется уменьшением поляризуемости при больших плотностях тока при введении добавок. Например, сахарин в количестве 1,75 г/л незначительно увеличил РС электролита с 9,61% до 11,1% и расширил область получения блестящих осадков.

Введение разнообразных добавок существенно не сказывается на изменении распределения толщин на пятисекционном катоде ячейки Молера для определения РС электролитов. Разница в величине РС невелика и лежит в пределах допустимой ошибки.

При сопоставлении результатов, полученных при осаждении блестящих покрытий из традиционного электролита с 1,4-бутиндиолом и сахарином и из электролита на основе НИБов можно сделать вывод, что последний электролит имеет более высокую РС и более широкий диапазон получения блестящих осадков.

Помимо осаждения блестящих Ni и Ni-V покрытий из электролитов, содержащих сахарин, проводились исследования электролита, где сахарин был заменен на смесь добавок – хлорамин Б-2 г/л и формалин – 1 г/л, ввиду значительной дефицитности сахараина. Данная смесь добавок также

позволяет получить блестящее никелевое покрытие в широком диапазоне плотностей тока, равномерный блеск на деталях сложного профиля, не ухудшает защитные свойства и термостойкость Ni-B покрытия.

Контроль по БСД проводится известным аналитическим путем, расход добавок блескообразователей целесообразно рассчитывать из количества протекшего электричества, так как аналитический контроль БОД в присутствии БСД дает заниженные результаты. По результатам проведенного эксперимента расход БОД составляет в среднем 0,013 г/А·ч.

Большое значение для нормальной работы электролитов, осаждения качественного покрытия, повышения блеска, снижения внутренних напряжений имеет очистка электролитов. Полная очистка электролита от примесей, БСД и БОД может проводиться с использованием стандартных очистителей. В лабораторных условиях очистка электролита от примесей проводится при помощи перекиси водорода с последующим кипячением и обработкой активированным углем в течение 8–24 часов.

Выводы

Показано, что введением в стандартный электролит блестящего никелирования борсодержащей добавки можно получить блестящие покрытия никель-бор различного функционального назначения.

Установлено взаимное влияние борсодержащей и блескообразующих добавок на состав сплава никель-бор, его блеск, вну-

тренние напряжения, термостойкость. Вводимая борсодержащая добавка увеличивает внутренние напряжения в покрытии, а блескообразующие добавки снижают содержание бора в сплаве и термостойкость покрытия. Осаждение зеркально-блестящих, ненапряженных, термостойких покрытий никель-бор возможно только при оптимальных значениях температуры, плотности тока и концентрации добавок. Введение борсодержащей добавки практически не сказывается на рассеивающей способности электролитов блестящего никелирования, а очистка отработанных электролитов от продуктов реакций добавок может проводиться с использованием стандартных методов очистки.

Список литературы

1. Рогожин В.В. Использование борсодержащих веществ для получения функциональных покрытий никель-бор различного назначения / В.В. Рогожин, Е.Ю. Ананьева, Е.И. Яровая, А.М. Абрамов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. – 2012. – № 4. – С. 140–147.
2. Рогожин В.В. Электрохимическое осаждение функциональных покрытий никель-бор / В.В. Рогожин. – Нижний Новгород: Изд-во НГТУ, 2012. – 112 с.
3. Бекиш Ю.Н. Электрохимическое осаждение пленок никель-бор в присутствии аминоборанов и борводородов / Ю.Н. Бекиш, Л.С. Цыбульская, Т.Н. Гаевская // Вестник БГУ. Минск. – 2008. – Сер. 2. – № 3. – С. 9–13.
4. Ковенский И.М. Металловедение покрытий / И.М. Ковенский, В.В. Поветкин. – М.: Изд-во Интермет Инжиниринг, 1999. – 296 с.
5. Садаков Г.А. Гальванопластика / Г.А. Садаков. – М.: Машиностроение, 1987. – 288 с.
6. Мамаев В.И. Никелирование / В.И. Мамаев, В.Н. Кудрявцев. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. – 198 с.