

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БОРОГИДРИДА НАТРИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–БОР

© Е. Ю. Ананьева, В. В. Рогожин, В. К. Османов, М. Г. Михаленко

Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева  
E-mail: tesma@mts-nn.ru

Поступила в Редакцию 5 апреля 2018 г.  
После доработки 11 марта 2019 г.  
Принята к публикации 20 марта 2019 г.

*Выявлена возможность использования добавки борогидрида натрия в технологиях электроосаждения покрытий никель–бор различного состава и функциональных свойств. Для применения данной добавки рекомендован состав комплексного щелочного тартратного электролита никелирования. Изучены основные параметры процесса электроосаждения и некоторые свойства покрытий, полученных в данном электролите. Показано влияние борогидрида натрия на рассеивающую способность электролита, величину выхода по току для электроосаждения никеля, состав сплава никель–бор, его внутренние напряжения и микроструктуру.*

Ключевые слова: электроосаждение; покрытия никель–бор; борогидрид натрия  
DOI: 10.1134/S0044461819060100

Покрытия никель–бор широко используются в практике электроосаждения металлов в качестве функциональных слоев [1–3]. Гальваническое осаждение таких покрытий проводят из обычных электролитов никелирования при введении в их состав борсодержащих соединений — поставщиков бора [4–6]. Чаще всего для этого используют специфические полиэдрические добавки, содержащие анионы  $C_2B_9H_{12}^-$ ,  $B_{10}H_{10}^{2-}$ ,  $B_{12}H_{12}^{2-}$  [7]. Такие добавки отличаются высокой стабильностью в условиях хранения и работы, простотой анализа и корректировки, малой электрохимической активностью и чувствительностью к изменению pH.

Несмотря на значительные преимущества применения в практике полиэдрических борсодержащих добавок, в настоящее время наблюдается их дефицит, а производство некоторых из них полностью прекращено. Это требует поиска более доступных

борсодержащих добавок, среди которых выделяется распространенный восстановитель — борогидрид натрия ( $NaBH_4$ ), широко применяемый в технологиях химической металлизации. Однако для его использования требуется подбор высокощелочного электролита гальванического никелирования, так как стойкость борогидрида к гидролизу сохраняется лишь при pH выше 12–13. Также необходимо определить оптимальный режим работы такого электролита и изучить основные свойства покрытий, полученных в таком электролите. Решению этих задач посвящена данная работа.

### Экспериментальная часть

Процесс электроосаждения покрытий проводился из модифицированного щелочного тартратного электролита, состав которого был ранее разработан

для технологии химического никелирования [8]. Электролит содержал сульфат никеля, тартрат калия-натрия и гидроксид натрия.

$\text{NaBH}_4$  вводили в электролит в количестве 0.05–0.1 г·л<sup>-1</sup> из щелочного концентрированного раствора (20 г·л<sup>-1</sup>).

Для исследования изменения концентрации  $\text{NaBH}_4$  и величины pH в приэлектродных пространствах использовалась Ш-образная ячейка с разделенными диафрагмами пространствами. Поляризационные измерения проводили на потенциостате Elins P-30S. Величина выхода по току определялась гравиметрически. Измерение pH проводили на pH-метре марки MARK 4. Анализ содержания борогидрида проводился иодометрически, содержания бора — потенциометрически. Рассеивающую способность определяли методом щелевой ячейки, степень блеска — на приборе Micro-TRI-gloss при различных углах отражения светового потока, микрошероховатость — на приборе Time TR-100, внутренние напряжения определяли методом гибкого катода. Электролиты готовили растворением химикатов марок х.ч. и ч.д.а. в дистиллированной воде в расчетных количествах.

### Обсуждение результатов

Среда с высоким значением pH, необходимая для устойчивости  $\text{NaBH}_4$ , требует подбора эффективных лигандов для ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , образующих прочные комплексы, при которых выпадение труднорастворимого гидроксида никеля будет невозможно.

Лучшие результаты были получены в тартратном электролите с глицином, прототипом которого является тартратно-глициновый раствор химического никелирования с борогидридом натрия [8].

Для электроосаждения покрытий никель–бор предложен тартратный электролит следующего состава (г·л<sup>-1</sup>):  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — 200,  $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  — 400,  $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$  — 80;  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25%) — 100 мл·л<sup>-1</sup>;  $\text{KOH}$  — до pH 13; температура 40–45°C.

Данный электролит дает высокие выходы по току и стабилен в работе. Скорость гидролиза  $\text{NaBH}_4$  в таком электролите минимальна (2–3% за неделю). При меньших pH  $\text{NaBH}_4$  быстро гидролизует с выделением большого количества водорода по реакции



При введении  $\text{NaBH}_4$  в количестве 0.05 и 0.1 г·л<sup>-1</sup> электролит стабилен и дает высокие выходы по току, но при введении 0.5 г·л<sup>-1</sup> добавки электролит темнеет и становится неработоспособным, т. е. объемно

разлагается с выделением порошка никеля под действием избыточного количества восстановителя — борогидрида.

Было установлено, что введение всего 0.1 г·л<sup>-1</sup>  $\text{NaBH}_4$  позволяет получать покрытия с необходимым для большинства потребителей количеством бора в сплаве, которого достаточно для обеспечения нужных функциональных свойств, например термостойкости, способности к пайке, сварке и низкого электросопротивления.

Для тартратного электролита, куда вводился  $\text{NaBH}_4$ , исследования проводили в интервале плотностей тока 0.5–1.5 А·дм<sup>-2</sup>. Установлено, что в исследуемом интервале плотностей тока обеспечивались хорошее качество и необходимые физико-механические свойства покрытий. При меньших плотностях тока скорость осаждения покрытия будет слишком низкой, что делает использование электролита нерациональным в автоматизированном серийном производстве и слишком трудоемким при ручном нанесении покрытий. При больших плотностях тока уже не обеспечивались необходимые физико-механические свойства осадков: покрытие имело плохое сцепление с основой и отшелушивалось.

В ходе экспериментов в исследуемых тартратных электролитах наблюдалось газовыделение на катоде, связанное с побочным катодным процессом выделения водорода, т. е. выход по току для никеля составил меньше 100%.

При увеличении плотности тока в тартратном электролите (рис. 1) без добавки выход по току не-

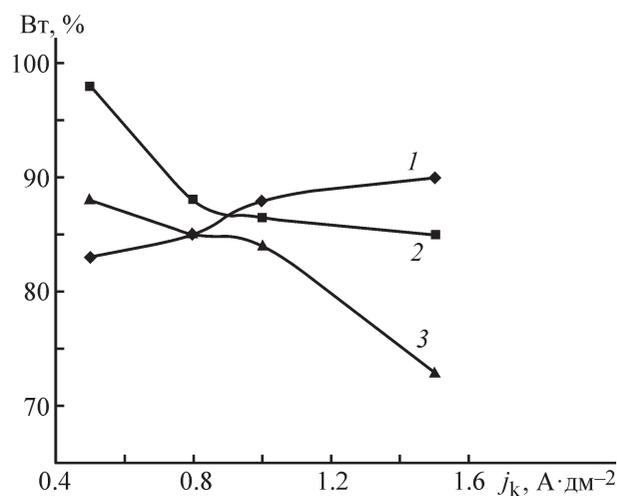


Рис. 1. Зависимость выхода по току от плотности тока в тартратном электролите при температуре процесса 45°C.

1 — без добавки; концентрация  $\text{NaBH}_4$  (г·л<sup>-1</sup>): 2 — 0.05, 3 — 0.1.

сколько увеличивается, а при введении  $\text{NaBH}_4$  немного уменьшается, и это уменьшение становится более явным с ростом концентрации добавки, что, вероятно, связано с облегчением параллельного процесса выделения водорода. Тем не менее величина выхода по току остается достаточно высокой — в пределах 75–95%.

Результаты исследования состава покрытия показали, что наблюдается традиционное возрастание содержания бора в покрытии при увеличении концентрации добавки и уменьшении плотности тока (рис. 2). Это объясняется тем, что включение бора и электроосаждение никеля происходит по различным механизмам: включение бора в никелевое покрытие происходит за счет гетерогенной каталитической реакции распада борсодержащего соединения на свежесозданной никелевой поверхности, играющей роль катализатора, а разряд иона никеля идет по обычному электрохимическому механизму [6, 7].

По этой причине повышение плотности тока увеличивает скорость осаждения никеля, что снижает относительное содержание бора в покрытии.

В тартратном электролите при увеличении концентрации  $\text{NaBH}_4$  наблюдается увеличение процентного содержания бора в покрытии при всех плотностях тока. Максимальное содержание бора достигается при концентрации  $\text{NaBH}_4$   $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  и плотности тока  $0.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$ .

При анализе содержания  $\text{NaBH}_4$  в тартратном электролите было выявлено, что при введении его в электролит в расчетном количестве  $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  путем добавления необходимого объема концентрированного раствора количество  $\text{NaBH}_4$  быстро снижалось до  $0.08 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ . Это говорит о том, что  $\text{NaBH}_4$  достаточно быстро гидролизует и разлагается, поэтому его нужно вводить в электролит непосредственно перед началом процесса. После введения в тартратный электролит  $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{NaBH}_4$  в течение 1.5 ч процесса электролиза при температуре  $45^\circ\text{C}$  добавка расходуется полностью, т. е. ее расход составляет 100%. Это дает возможность не проводить анализ остаточной концентрации добавки, а сразу вводить ее необходимое по рецептуре первоначальное количество перед

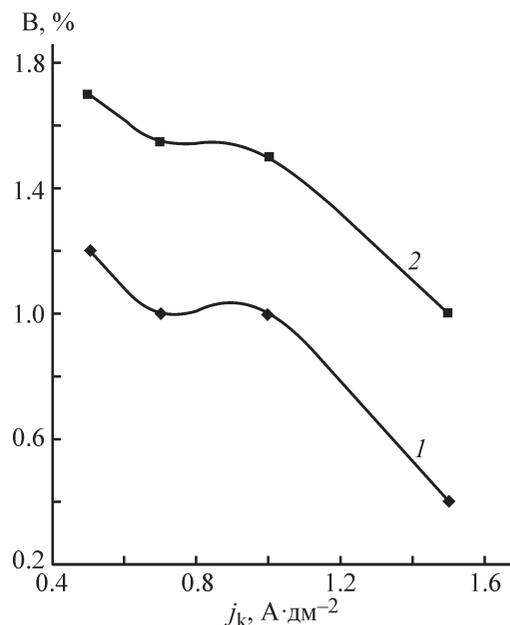
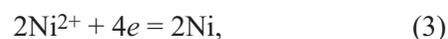
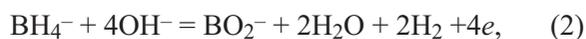


Рис. 2. Зависимость содержания бора в покрытии от плотности тока при электроосаждении в тартратном электролите.

Концентрация  $\text{NaBH}_4$  ( $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$ ): 1 — 0.05, 2 — 0.1.

каждой последующей загрузкой деталей в электролит для покрытия. Таким образом, при температуре  $45^\circ\text{C}$  наблюдается полный расход борогидрида натрия, в то время как при температуре  $25^\circ\text{C}$  эта величина ниже и составляет 25%.

При электролизе в ячейке с разделенными пространствами (см. таблицу) было выявлено, что в анодном пространстве происходит нейтрализация, связанная с накоплением продуктов анодного окисления — боратов [реакция (2)] в ходе анодного окисления. В катодном пространстве наблюдается небольшое подщелачивание, вызванное протеканием параллельного процесса выделения водорода при электроосаждении никеля [реакции (3), (4)]:



Величина pH и концентрация  $\text{NaBH}_4$  в приэлектродных пространствах до и после электролиза

pH до электролиза		pH после электролиза/концентрация $\text{NaBH}_4$ , $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$		
		катодное пространство	среднее пространство	анодное пространство
Без добавки	13.45	13.7	13.4	12.6
С добавкой $\text{NaBH}_4$ — $80 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$	13.45	13.7/70	13.4/60	12.2/47

Установлено, что наибольший расход добавки (см. таблицу) происходит в прианодном пространстве и составляет 41.25%, а в катодном он равен 12.5% от общего расхода добавки.

При регистрации суммарных катодных поляризационных кривых в тартратном электролите наблюдается снижение поляризации катодного процесса при введении добавки  $\text{NaBH}_4$   $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  и увеличении температуры (рис. 3). Наличие перегибов на поляризационных кривых может быть связано с появлением предельного тока концентрационной природы, маскируемого реакцией выделения водорода.

При определении эффективной энергии активации было установлено, что в тартратном электролите протекает замедленная химическая реакция, так как энергия активации разряда комплексных ионов никеля, определенная температурно-кинетическим методом, составляет около  $80\text{--}100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и постоянна в интервале рабочих поляризаций. Можно предположить, что лимитирующей стадией процесса будет являться распад комплекса никеля  $[\text{Ni}(\text{Tart})(\text{Gly})]^-$  с  $\text{pK} -18.00$  [8] перед стадией его разряда.

Предложенный тартратный электролит обладает высокой рассеивающей способностью, и при введе-

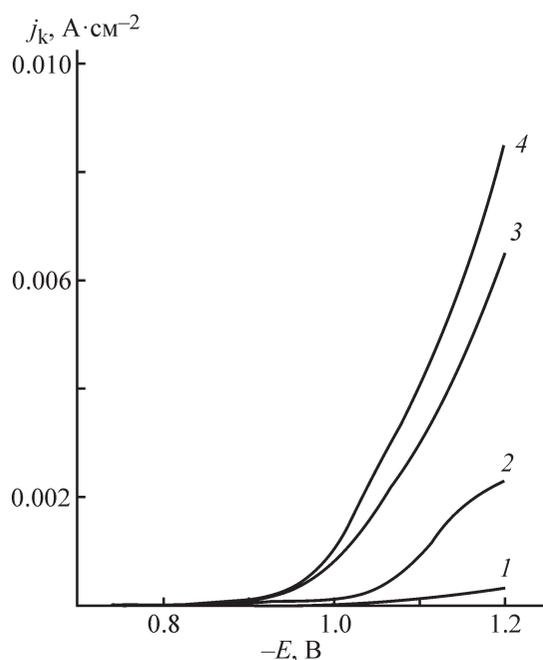


Рис. 3. Суммарные катодные поляризационные кривые при различных плотностях тока в тартратном электролите.

1 — в отсутствие  $\text{NaBH}_4$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ; 2 —  $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBH}_4$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ; 3 — в отсутствие  $\text{NaBH}_4$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ ; 4 —  $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBH}_4$ ,  $T = 50^\circ\text{C}$ .

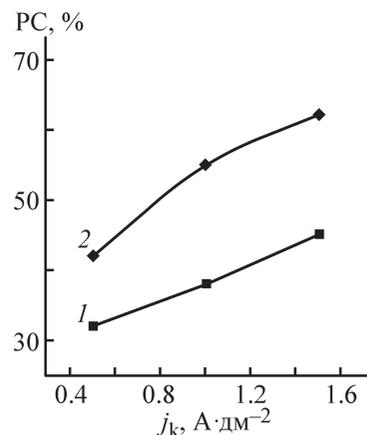


Рис. 4. Зависимость рассеивающей способности от плотности тока в тартратном электролите при температуре  $45^\circ\text{C}$ , концентрации  $\text{NaBH}_4$  0 (1),  $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  (2).

нии добавки  $\text{NaBH}_4$  рассеивающая способность еще более увеличивается (рис. 4), что связано с уменьшением выхода по току при увеличении плотности тока в присутствии  $\text{NaBH}_4$  и со значительной поляризацией катодного процесса. Это позволяет наносить покрытия никель-бор с высокой равномерностью по толщине на сложнопрофилированные детали.

При определении термостойкости покрытия в воздушной атмосфере (при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 5 мин) было показано, что в тартратном электроли-

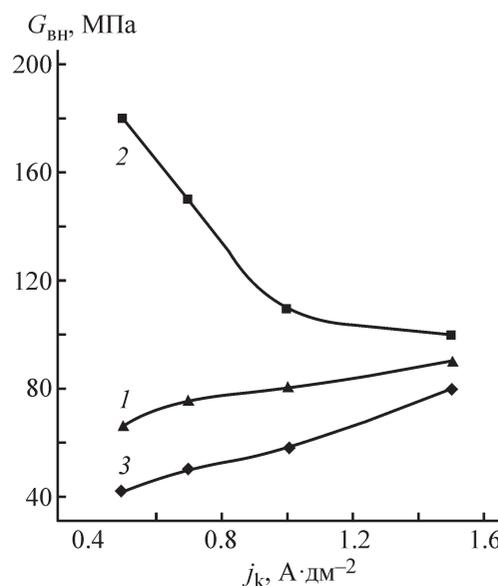


Рис. 5. Зависимость внутренних напряжений от плотности тока и концентрации  $\text{NaBH}_4$  в тартратном электролите.

1 — в отсутствие  $\text{NaBH}_4$ , 2 —  $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBH}_4$ , 3 —  $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaBH}_4$  и  $0.2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Rado-2}$ .

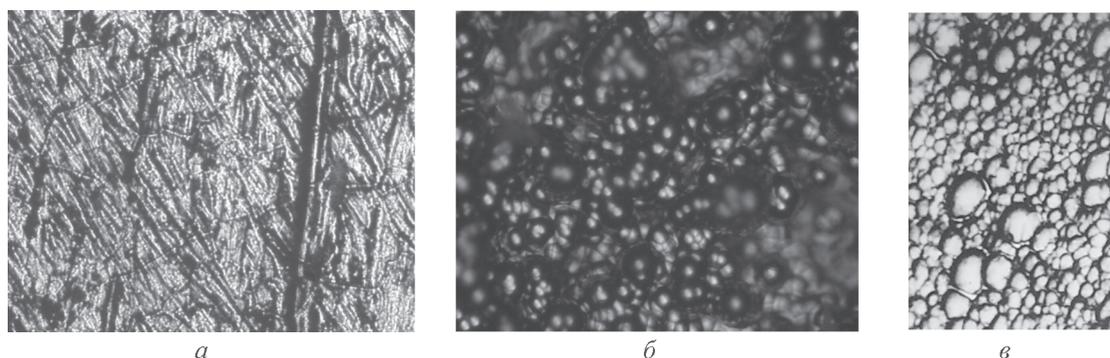


Рис. 6. Структура покрытий никель–бор толщиной 30 мкм, полученных при плотности тока  $j_k = 1 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$  с различным содержанием бора.

*a* — без бора, *б* — 1.5% бора, *в* — 3.0% бора.

те при введении 0.05 (при содержании бора 1%) и  $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$   $\text{NaBH}_4$  (при содержании бора 1.5%) получают термостойкие в воздушной среде покрытия, на которых следы окисления никеля и цвета побежалости отсутствуют.

При изучении внутренних напряжений покрытий было определено, что при введении  $\text{NaBH}_4$  увеличиваются внутренние напряжения растяжения. Это связано с искажениями кристаллической решетки никеля в результате включения бора и увеличением суммарной поверхности зерен покрытия вследствие измельчения структуры металла из-за адсорбции борсодержащих анионов на поверхности растущего осадка [4, 9].

Внутренние напряжения в покрытиях без добавки борогидрида в тартратном электролите составляют 80 МПа, а с добавкой — 110 МПа. При увеличении плотности тока в электролите с  $\text{NaBH}_4 0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  внутренние напряжения уменьшаются. Это связано с тем, что при увеличении плотности тока бора в покрытие включается меньше. Для дальнейшего уменьшения внутренних напряжений необходимо вводить серосодержащую добавку Rado-2 —  $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ , в результате чего внутренние напряжения снижаются до 60 МПа (рис. 5). Покрытия имеют хороший внешний вид, не шелушатся, имеют малые внутренние напряжения растяжения.

Для снижения внутренних напряжений кроме добавки Rado-2 можно использовать формалин, сахарин, тиомочевину, тиосульфат натрия и другие слабые блескообразователи [10].

При определении микроструктуры никелевых покрытий (увеличение 500), не содержащих бор и с содержанием бора 1.5% (рис. 6), установлено, что в присутствии бора формируется поликристаллическая структура, но из-за относительно небольшого его

содержания в покрытии аморфизации структуры еще не наблюдается (рис. 6, *a*, *б*). Размельчение кристаллических блоков и образование сферических глобул отсутствует. Аморфизация может быть достигнута при содержании бора 3% и выше (рис. 6, *в*).

Аналогичные данные были получены [7, 9] при использовании добавок полиэдрических боратов.

Таким образом, следует отметить, что для получения равномерных по толщине, термостойких, ненапряженных никель–борных покрытий можно использовать недефицитный борогидрид натрия, для которого пригоден щелочной тартратный электролит никелирования.

Кроме того, полученные в тартратном электролите с добавкой  $\text{NaBH}_4 0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$  покрытия никель–бор, как показали исследования, имеют коэффициент блеска около 20 (при угле измерения  $20^\circ$ ) и 83% (при угле  $60^\circ$ ) и величину шероховатости  $R_a = 0.73 \text{ мкм}$ , что соответствует 7-му классу чистоты поверхности.

## Выводы

1. Разработан состав щелочного тартратного электролита никелирования, который позволяет использовать для получения покрытий никель–бор недефицитный  $\text{NaBH}_4$  взамен полиэдрических боратов. Электролит работает при плотностях тока  $0.5\text{--}1.5 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}$  с выходом по току от 75 до 95%, при этом можно получать покрытия с регулируемым содержанием бора в пределах 0.3–1.7%.

2. Показано, что снижение выхода по току с ростом плотности тока и наличие значительных концентрационных ограничений, обусловленных замедленным распадом прочного тартратного комплекса при значительной энергии активации катодного процесса (около  $100 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ ), обеспечивают значительную

величину рассеивающей способности электролита — 40–60% .

3. Установлено, что на катодный процесс включения бора тратится около 12% борогидрида, а на его анодное окисление приходится свыше 40% всего расхода. При этом за 1.5 ч процесса никелирования при рабочей температуре 45°C добавка расходуется полностью.

4. Покрытия никель–бор, полученные из тартратного электролита, являются термостойкими, имеют внутренние напряжения растяжения в пределах 60–110 МПа, которые уменьшаются с ростом плотности тока и могут быть изменены при введении добавок серосодержащих ПАВ. Степень блеска покрытий составляет 20%, величина микрошероховатости  $R_a = 0.73$  мкм, что соответствует 7-му классу чистоты поверхности.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### Информация об авторах

Ананьева Елена Юрьевна, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8881-7642>

Михаленко Михаил Григорьевич, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1668-5038>

Рогожин Вячеслав Вячеславович, д.т.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3229-4448>

Османов Владимир Кимович, д.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5969-1301>

#### Список литературы

- [1] *Schlesinger M., Paunovic M.* Modern electroplating. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010. 729 p.
- [2] *Yu Liang, Ye-Sheng Li, Quan-Yao Yu, Ying-Xin Zhang, Zhi-Xiang Zeng* // Surface Coatings Technol. 2015. V. 264. P. 80–86.
- [3] *Isao Matsui, Naoki Omura, Takahisa Yamamoto, Yorinobu Takigawa* // Surface Coatings Technol. 2018. V. 337. P. 411–417.
- [4] *Lekka M., Offoiach R., Lanzutti A., Mughal M. Z., Fedrizzi L.* // Surface Coatings Technol. 2018. V. 344. P. 190–196.
- [5] *Hitoshi Ogihara, Kaori Udagawa, Tetsuo Saji* // Surface Coatings Technol. 2012. V. 206. N 11–12. P. 2933–2940.
- [6] *Bekish Yu. N., Poznyak S. K., Tsybulskaya L. S., Gaevskaya T. V.* // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. N 7. P. 2223–2231.
- [7] *Рогожин В. В.* // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 4. С. 554–559 [*Rogozhin V. V.* // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. N 4. С. 592–596].
- [8] *Рогожин В. В., Ананьева Е. Ю.* // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 9. С. 1566–1567 [*Rogozhin V. V., Ananeva E. Yu.* // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. N 9. P. 1550–1551].
- [9] *Бекиш Ю. Н., Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С., Ли Д., Ким М.* // Физикохимия пов-ти и защита металлов. 2010. Т. 46. № 3. С. 276–282 [*Bekish Yu. N., Gaevskaya T. V., Tsybulskaya L. S., Lee G.-Y., Kim M.* // Protection Metals Phys. Chem. Surfaces. 2010. V. 46. N 3. С. 325–331].
- [10] *Гамбург Ю. Д.* Гальванические покрытия. Технологии, характеристики, применения. Справочник по применению. М.: ИД Интеллект, 2018. 240 с.