УДК 621.357.7:535.33

Л.С. ЦЫБУЛЬСКАЯ, канд. хим. наук,
Т.В. ГАЕВСКАЯ, канд. хим. наук,
Ю.Н. БЕКИШ, УБГУ «НИИ физико-химических проблем», г. Минск

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-БОР, ИХ СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

Методом електрохімічного осадження отримані полікристалічні та аморфні покриття нікель-бор. Досліджено вплив вмісту бора та температури прогріву на структуру та морфологію покрить. Досліджена корозіонно-хімічна поведінка покрить з різним вмістом неметалічного компоненту у 3,5 % розчині NaCl. Встановлено взаємозв'язок між складом, структурою покрить та їх фізико-хімічними, захисно-корозіонними та електричними властивостями. Розглянуті області практичного застосування покрить нікель-бор.

With the use of the electrochemical deposition the polycrystalline and amorphous Ni-B coatings were obtained. Influence of the boron content and heating temperature on the structure and morphology of the coatings was investigated. Corrosion-electrochemical behavior of the coatings with the different content of the non-metallic component in 3,5 % solution of NaCl was investigated. The interconnection between composition, coatings structure and their physico-mechanical, protective-corrosive and electrical properties was established. Also are considered areas of the practical applications of the Ni-B coatings.

Неуклонно растущий уровень производства и расширение областей применения защитных функциональных покрытий выдвигает все новые требования, предъявляемые к процессам осаждения и физико-механическим свойствам получаемых покрытий. Это определяет возросший в последнее время интерес к электроосаждению легированных покрытий, диапазон свойств которых значительно шире и разнообразнее, чем у электроосажденных металлов. Особое внимание уделяется покрытиям, легированным неметаллическим компонентом, которые обнаруживают ряд новых свойств по сравнению со свойствами покрытий из металлических сплавов и чистых металлов. Среди данных покрытий весьма перспективными являются борсодержащие покрытия металлов подгруппы железа и их сплавов: Ni – B, Co – B, Fe – B, Ni – Co – B, Ni – Fe – B, так как последние характеризуются улучшенными физико-механическими, химическими и электрическими свойствами.

Преимуществом получения борсодержащих покрытий методом электрохимического осаждения является возможность его осуществления при не вы-

сокой температуре, вплоть до комнатной. Процесс можно наладить на любом предприятии, имеющем гальванические участки. Электрохимическое осаждение борсодержащих покрытий обеспечивает равномерное распределение неметаллического компонента по всей глубине покрытия, позволяет получать покрытия любой толщины, на таких металлических подложках, как медь и ее сплавы, алюминий и его сплавы, сталь, вольфрам, титан и др. – от 1 до 100 мкм и более. К настоящему времени покрытие Ni – B нашло широкое практическое применение в электронной технике, точном электронном машиностроении, приборостроении [1 – 6]. Однако в научном плане остается много невыясненных вопросов: каков механизм включения бора в формируемое никелевое покрытие, как бор влияет на структуру и морфологию поверхности получаемого покрытия, за счет чего обеспечивается высокая микротвердость и износостойкость покрытий Ni – B, как влияет концентрация бора в покрытии на его коррозионную устойчивость в среде соляного тумана.

Цель данной работы состояла в изучении влияния содержания бора в никелевом покрытии на его структуру, морфологию, электрохимическое поведение в растворе хлорида натрия, а также выявление взаимосвязи между составом, структурой покрытий Ni – B и физико-механическими, защитно-коррозионными и электрическими свойствами.

Методика эксперимента. Электрохимическое осаждение никелевых покрытий и никель-бор проводили на медную подложку из раствора состава (моль/л): сульфат никеля 0,85, хлорид никеля 0,15, борная кислота 0,5, сульфат натрия 0,4 в гальваностатическом режиме (i_k = 2 А/дм^2) при температуре 20 – 50 °С, катодной плотности тока 0,5 – 5 А/дм^2, pH раствора 4,0 – 4,5. В качестве борсодержащего соединения использовали декагидрокловодекаборат натрия $Na_2B_{10}H_{10}$. Толщина покрытий составляла 6 – 30 мкм. Количество бора в покрытии определяли методом потенциометрического титрования в присутствии маннита [7]. Скорость осаждения, толщину покрытий и выход по току определяли гравиметрически. Структуру покрытий изучали рентгенодифракционным методом с помощью дифрактометра ДРОН-2.0 с использованием CoK_α излучения при ускоряющем напряжении 30 кВ и анодном токе 10 мА. Параметр элементарной ячейки ***a*** определяли по дифракционной линии 311. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) оценивали по уширению рефлексов (эффект дефектности структуры не учитывали) [8]. Микрорельеф поверхности покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420. Прогрев аморфных покрытий проводили на воздухе в течение 20 мин. при температурах 250 – 400 °С с шагом 50 °С, и при темпе-

ратурах 700 и 850 °С. Поляризационные кривые, используемые для оценки коррозионной стойкости исследуемых покрытий, регистрировали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме при скорости развертки потенциала 0,5 мВ/с. В качестве вспомогательного электрода использовали платину, в качестве электрода сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод, рабочим электродом служили никелевые покрытия или никель-бор с разным содержанием бора толщиной 20 мкм и общей площадью 1 $см^2$, электрохимически осажденные на медную фольгу. Все измерения проводили при температуре 20 ± 1 °С и естественной аэрации (без перемешивания) в 3,5 % растворе NaCl.

Триботехнические испытания покрытий (толщина 30 мкм) проводили на автоматизированном трибометре АТВП. Измерение триботехнических характеристик осуществляли в условиях сухого трения при удельной нагрузке p_a = 1 МПа. Микротвердость покрытий (толщина 20 мкм) измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1 Н с выдержкой в течение 10 с. Переходное электрическое сопротивление покрытий определяли методом, основанным на измерении сопротивления точечного контакта контролируемого покрытия и эталонным электродом при нагрузке 40 г.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. Проведенное исследование показало, что введение в электролит никелирования $Na_2B_{10}H_{10}$ и увеличение его концентрации от 0,6 до 120 ммоль/л приводит к увеличению содержания бора в покрытии от 4,2 до 27,8 ат. % (рис. 1).

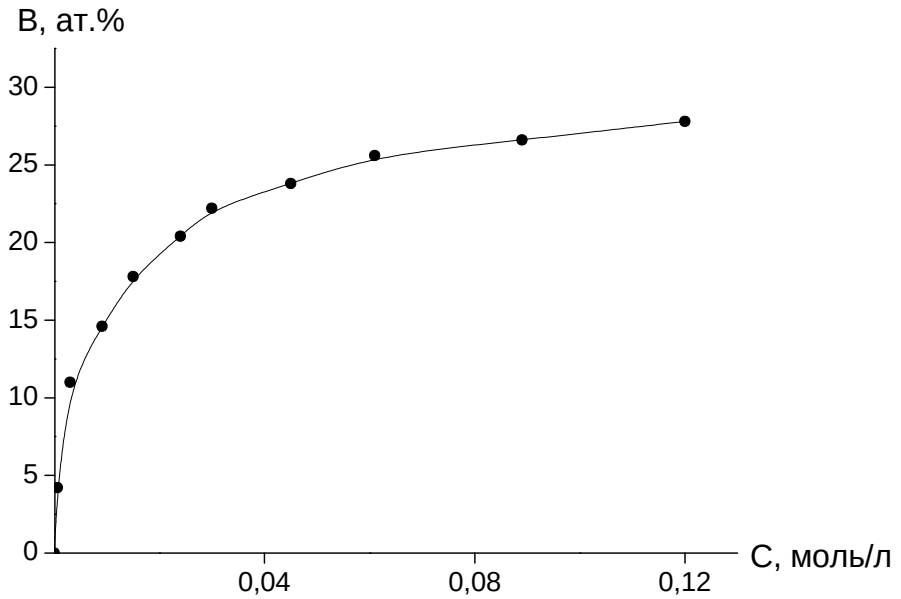

Рис. 1. Зависимость содержания бора в покрытии Ni – B от концентрации декагидрокловодекабората натрия в электролите никелирования

Дальнейшее увеличение концентрации $Na_2B_{10}H_{10}$ нецелесообразно из-за протекающего одновременно самопроизвольного процесса химического восстановления Ni(II) в объеме раствора с образованием мелкодисперсных частиц никеля. Введение небольших количеств $Na_2B_{10}H_{10}$ (≥ 6 ммоль/л) в электролит никелирования приводит к увеличению выхода по току с 95 – 97 до 100 % и более, что свидетельствует о протекании сопряженного химического процесса восстановления Ni(II) декагидрокловодекаборатом натрия на поверхности катода. Скорость осаждения никелевого покрытия и никель-бор составляет 25 ± 2 мкм/ч при i_k = 2,0 А/дм^2. С увеличением температуры от 20 до 50 °С и катодной плотности тока от 0,5 до 5,0 А/дм^2 количество осаждаемого бора изменяется незначительно и при i_k = 0,5 А/дм^2 и Т = 50 °С достигает максимального значения ~ 30 ат. %.

На рис. 2 приведены результаты рентгенографического исследования покрытий Ni и Ni-B.

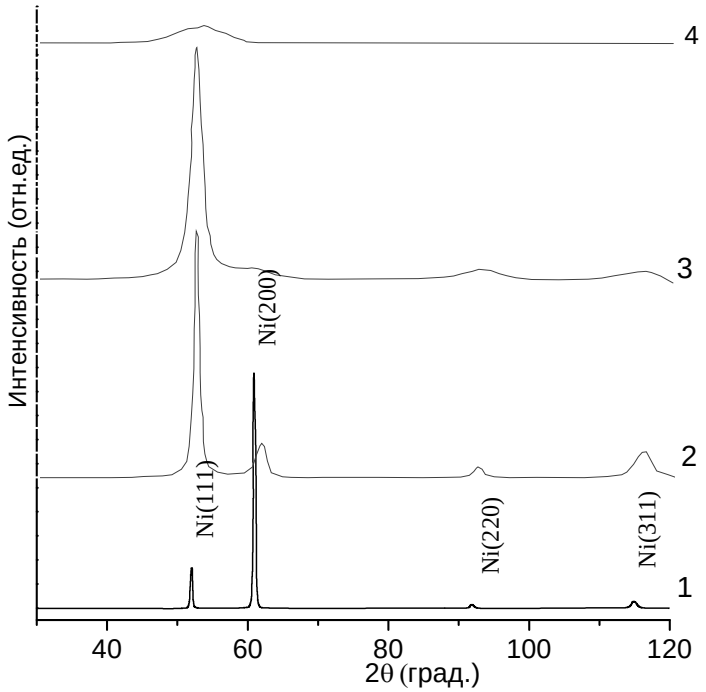

Рис. 2. Рентгенограммы покрытий Ni (1) и Ni-B (2 – 4) с содержанием бора, ат. %: 2 – 4; 3 – 8; 4 – 20

Эти покрытия имеют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку. Параметр элементарной ячейки электрохимически осажденного никеля ***a*** = 3,524 Å и соответствует литературным данным для массивного образца. Дифракционная картина характеризуется наличием четырех рефлексов в об-

ласти углов от 0 до 120 град., самым интенсивным из которых является рефлекс 200.

Включение 4 ат. % бора приводит к уменьшению параметра элементарной ячейки до ***a*** = 3,508 Å. Уменьшение периода кристаллической решетки может быть связано с замещением атомов никеля, имеющих больший атомный радиус (r_{Ni} = 1,24 Å), на атомы бора с меньшим атомным радиусом (r_B = 0,97 Å), а также с межатомным взаимодействием бора и никеля в сплаве, вероятно, благодаря заполнению 3d-электронной оболочки Ni за счет переноса sp^2-электронов бора. Расчет параметра кристаллической решетки сплава Ni – B, проведенный в предположении замещения атомов никеля атомами бора дает существенно более низкие значения ***a***, чем регистрируемые в эксперименте (для сплава с 4 ат. % бора $\boldsymbol{a}_{\textbf{расч}}$ = 3,493 Å). Поскольку известно, что атомы бора из-за небольших размеров могут занимать октаэдрические пустоты в ГЦК решетке Ni, то можно полагать, что поликристаллические покрытия Ni – B представляют собой твердый раствор бора в ГЦК решетке Ni смешанного замещенно-внедренного типа.

Образование в решетке никеля твердого раствора замещения бора может косвенно свидетельствовать о соосаждении его в элементарном виде. Дифракционная картина покрытия Ni- B (4 ат. % бора) меняется, по сравнению с никелевым покрытием (рис. 2). Самым интенсивным становится рефлекс 111, возрастает относительная интенсивность рефлексов 220 и 311. Увеличение содержания бора до 8 ат. % приводит к уменьшению относительных интенсивностей рефлексов 200, 220 и 311 (см. рис. 2). Включение бора в никелевое покрытие и увеличение его содержания приводит к уменьшению размеров области когерентного рассеяния (ОКР) от 35 – 40 нм для никелевых покрытий до 10 – 12 нм для покрытий Ni – B поликристаллической структуры (таблица). Покрытия с содержанием бора 20 ат.% и более рентгеноаморфны (рис. 3 а, рис. 4 а).

Прогрев аморфных покрытий Ni – B (содержание бора 20 ат. %) показал, что процесс кристаллизации практически полностью завершается при 280 °C с образованием преимущественно кристаллической фазы Ni_3B (пространственная группа: Pbnm; ***a*** = 0,4388 нм, ***b*** = 0,5196 нм и ***c*** = 0,6615 нм). На месте размытого диффузного максимума, характерного для аморфного состояния вещества, формируется рентгеновский спектр с острыми дифракционными линиями (рис. 3). Отличие параметров кристаллической решетки фазы Ni_3B от параметров, приведенных в картотеке (PDF 65-2409: *a* = 0,4389 нм, *b* = 0,5211 нм и *c* = 0,6619 нм), может свидетельствовать о дефиците бора в

соединении Ni_3B, по сравнению со стехиометрическим составом. Увеличение концентрации бора до 25 ат. % приводит к стабилизации аморфной фазы.

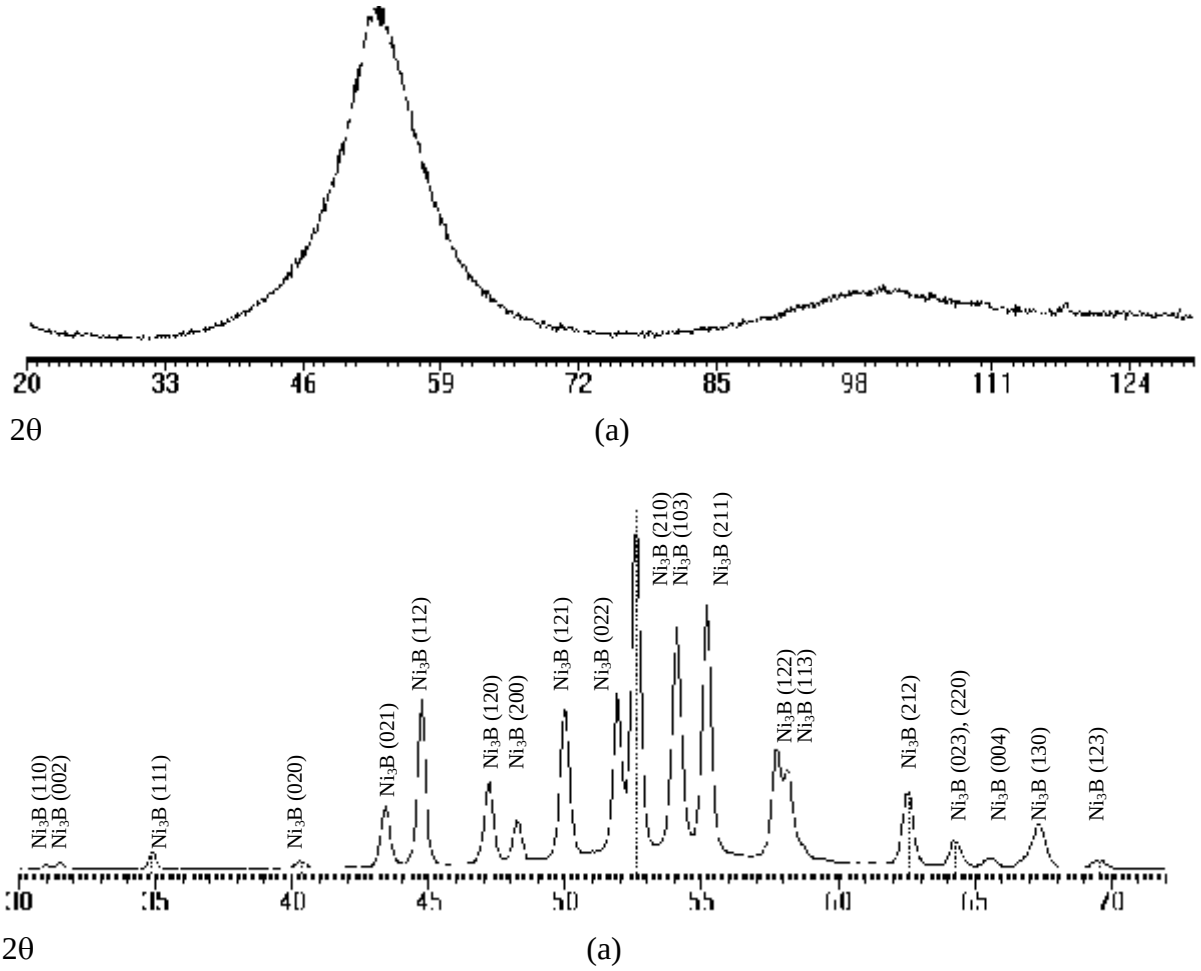

Рис. 3. Рентгенограммы аморфного покрытия Ni – B (20 ат. % B) до (а) и после прогрева (б) при температуре 280 °С в течение 20 мин

В частности, после прогрева аморфного покрытия Ni – B (содержание бора 25 ат. %) при 280 °С процесс кристаллизации сплава не завершается, дифракционная картина свидетельствует об аморфно-кристаллическом состоянии образца (рис. 4 б). После прогрева при 300 °С кристаллизация покрытия полностью завершается с выделением фазы Ni_3B (рис. 4 в). Параметры кристаллической решетки образующейся фазы борида никеля соответствуют литературным данным. При увеличении температуры прогрева до 700 °С фаза борида исчезает. Дифракционная картина соответствует никелевому покрытию. Это может свидетельствовать о том, что бор выходит из глубины слоя на поверхность, окисляется до оксида и покрывает поверхность тонким белым слоем B_2O_3. Повышение температуры прогрева аморфных покрытий до 850 °С способствует увеличению интенсивности дифракционных

линий, соответствующих фазе металлического никеля, и появлению небольших рефлексов, соответствующих фазе NiO [2, 3].

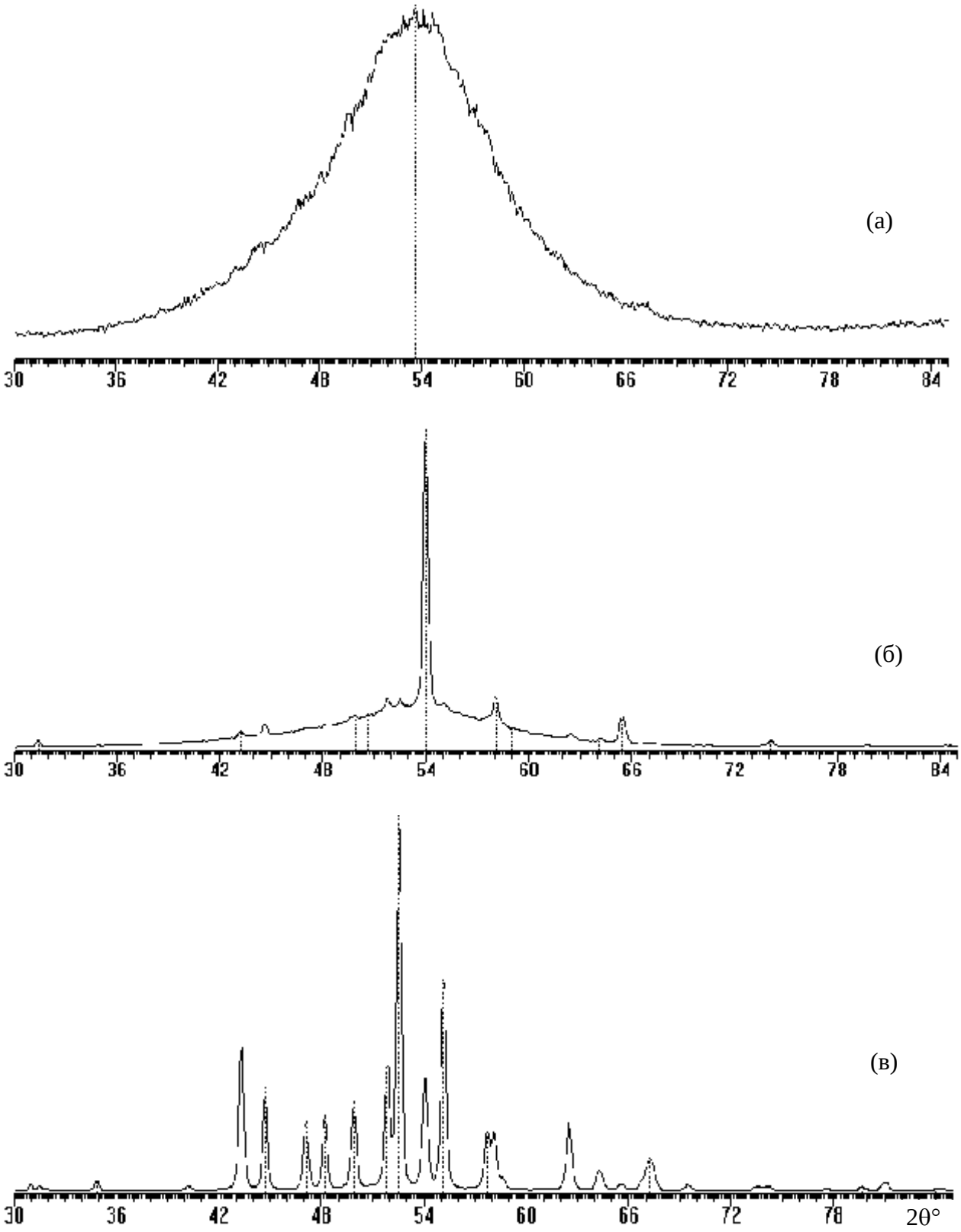

Рис. 4. Фрагменты рентгенограммы аморфного покрытия Ni – B (25 ат. % B) до (*а*) и после прогрева (*б, в*) в течение 20 мин. при температуре, °С: *б* – 280, *в* – 300

На рис. 5 представлены типичные потенциодинамические поляризационные кривые (ПК), полученные для покрытий Ni и Ni-B с различным содержанием бора в среде 3,5% NaCl для оценки их коррозионной стойкости. Анодная и катодная ветви ПК были получены отдельно на свежеприготовленных электродах при медленной развертке потенциала (0,5 мВ/с) от коррозионного потенциала соответственно в положительную либо отрицательную область потенциалов.

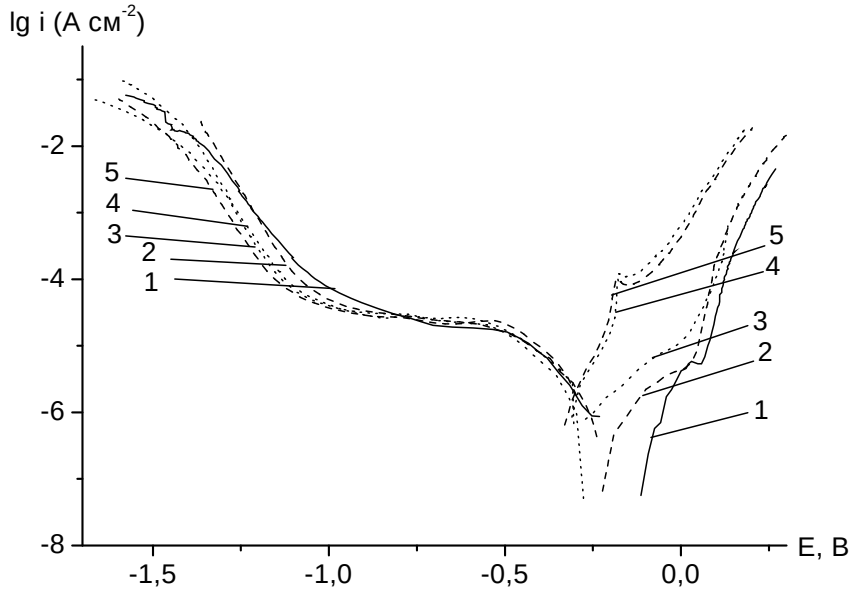

Рис. 5. Потенциодинамические поляризационные кривые в среде 3,5 % NaCl для покрытий Ni (1) и N – B (2 – 5) с различным содержанием в них бора, ат. %: 2 – 4, 3 – 8, 4 – 20, 5 – 25

Как видно из рис. 5, скорость катодной реакции восстановления кислорода, протекающей в области потенциалов E = -0,3 – -0,8 В, с ростом содержания бора в покрытии практически не меняется, а в более отрицательной области потенциалов наблюдается лишь незначительное увеличение перенапряжения выделения водорода. В отличие от катодной составляющей сопряженного электрохимического процесса, введение бора в покрытие оказывает заметное влияние на процесс его анодного окисления. Электроосажденные покрытия Ni и Ni – B поликристаллической структуры с относительно невысоким содержанием бора (≤ 8 ат. %) характеризуются наличием сравнительно узкой области пассивности с малыми токами в области потенциалов от потенциала погружения до ~ 0 В. При более положительных потенциалах происходит нарушение пассивности покрытия и наблюдается экспоненциальный

рост анодного тока растворения сплава. Наиболее существенно вид анодной поляризационной кривой изменяется при переходе от поликристаллических к аморфным покрытиям при изменении содержания бора в них от 8 до 20 ат. % и выше: область пассивности практически исчезает и наблюдается заметный рост анодного тока в области потенциалов E = -0,2 – 0 В.

На рис. 6 приведена зависимость тока от времени, полученная при фиксированном потенциале E = -0,16 В, в указанной области. Следует отметить, что этот потенциал попадает в область пассивности для покрытий Ni и Ni-B поликристаллической структуры.

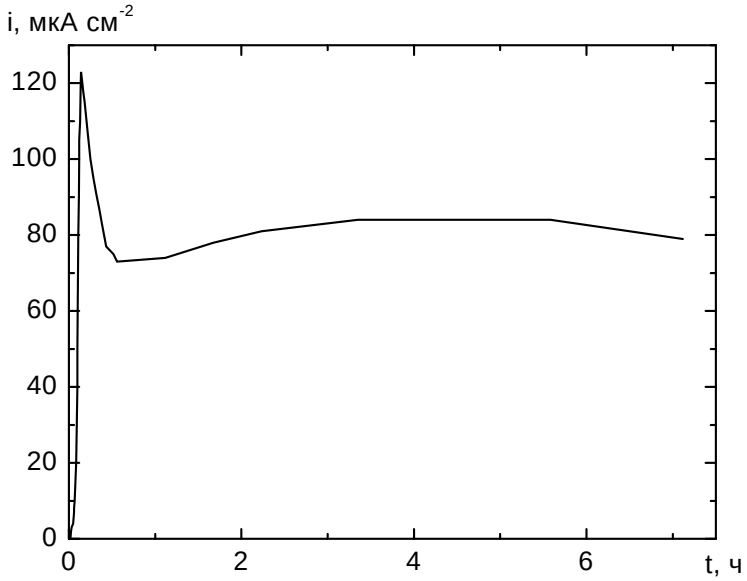

Рис. 6. Зависимость плотности тока от времени выдержки аморфного покрытия Ni – B (20 ат. % B) в среде 3,5 % NaCl при фиксированном потенциале E = - 0,16 В

Из рис. 6 видно, что после остановки развертки потенциала ток первоначально продолжает расти во времени, а затем начинает постепенно снижаться до установления некоторого квазистационарного значения. Анализ морфологии поверхности методом сканирующей электронной микроскопии после 7 часов выдержки аморфного покрытия Ni – B (содержание бора 20 ат. %) при потенциале E = -0,16 В показал, что происходит характерное растравливание поверхности с образованием мелких (сотни нм) и более крупных (≈ 1 мкм) ямок, т. е. в данных условиях происходит питтинговое коррозионное растворение сплава. Полученные результаты свидетельствуют о том, что высокое содержание бора в покрытии Ni – B приводит к заметному ухудшению их коррозионной устойчивости в среде 3,5 % NaCl.

Свойства покрытий Ni – B во многом определяются их микроструктурой. В связи с этим было изучено влияние различных факторов на физико-механические и электрические свойства покрытий. Влияние содержания бора на микротвердость, износостойкость, коэффициент трения и переходное электрическое сопротивление приведено в таблице.

Таблица

Влияние содержания бора на значения области когерентного рассеяния (ОКР), микротвердости (H_μ), интенсивности весового изнашивания (I_q), коэффициента трения (f) и контактного электрического сопротивления (R)

B, ат. %	ОКР, нм	H_μ, МПа	I_q, (мг/м)·10^{-2}	f, от. ед.	R, мОм
-	35 – 40	2400	39,1	0,7 – 0,85	2,8
4	12 – 15	7600	0,8	0,8 – 0,9	3,4
8	10 – 12	8500	0,2	0,9 – -1,1	4,3
20	-	8000	1,3	1,0 – 1,1	17,0
25	-	7600	1,1	1,1	25,0
25 *	-	9600	0,2	0,8 – 0,9	4,2

* покрытие прогрето при 280 °C

Результаты триботехнических испытаний показали, что интенсивность весового изнашивания никелевого покрытия составляет $I_q = 39{,}1 \cdot 10^{-2}$ мг/м, коэффициент трения находится в пределах f = 0,7 – 0,85, микротвердость – H_μ = 2400 МПа. Включение бора в никелевое покрытие приводит к существенному увеличению его микротвердости, износостойкости и коэффициента тре-ния (табл.). Наиболее низкая интенсивность весового изнашивания зарегистрирована для покрытий с содержанием бора 8 ат. % ($I_q = 0{,}2 \cdot 10^{-2}$ мг/м). Повышенный уровень износостойкости и коэффициента трения для покрытий Ni – B поликристаллической структуры свидетельствуют о высоком уровне удельной работы изнашивания. Увеличение концентрации бора до 20 и 25 ат. % приводит к снижению износостойкости и микротвердости покрытий, увеличению коэффициента трения до максимальных значений f = 1,0 – 1,1. В результате прогрева аморфных покрытий Ni – B существенно возрастает их износостойкость ($I_q = 0{,}2 \cdot 10^{-2}$ мг/м), увеличивается микротвердость, достигая значения H_μ = 9600 МПа, снижается коэффициент трения f = 0,8 – 0,9.

Величина контактного сопротивления (R) является функцией различных факторов, зависящих, в первую очередь, от структурно-фазового состава

пленок, наличия оксидных и других фазовых пленок на их поверхности. Проведенное исследование показало, что для покрытий Ni – B поликристаллической структуры с увеличением содержания бора от 4 до 12 ат. % величина контактного сопротивления возрастает незначительно: от 3,4 до 6,3 мОм. При появлении аморфной составляющей величина R возрастает гораздо быстрее. Рентгеноаморфные покрытия характеризуются достаточно большими значениями (R = 17,0 – 25 ,0 мОм, табл.).

Возрастание электросопротивления покрытий Ni – B с увеличением содержания неметаллического компонента связано с изменением общей плотности электронов и возникновением дополнительного рассеяния электронов проводимости на искажениях решетки вблизи легирующих атомов. Кроме того, покрытия с большим содержанием бора характеризуются более мелкодисперсной структурой и, соответственно, имеют повышенную протяженность межзеренных границ. Прогрев и увеличение температуры прогрева покрытий Ni и Ni – B поликристаллической структуры до 280 и 700 °C приводит к росту переходного сопротивления, что, по-видимому, связано с частичным окислением поверхности. Термообработка аморфных покрытий Ni – B (содержание бора 25 ат. %) при 280 °C приводит к резкому снижению величины R до 4,2 мОм, что, вероятно, обусловлено образованием фазы Ni_3B, обладающей металлическим характером проводимости (таблица). Прогрев при 700 °C также способствует дальнейшему уменьшению величины R до 3,4 мОм в результате кристаллизации фазы никеля.

Выводы. Исследован структурно-фазовый состав покрытий Ni – B, содержащих от 4 до 25 ат. % бора. Установлено, что при небольшом содержании бора (≤ 8 ат. %) покрытия имеют поликристаллическую структуру и представляют собой твердый раствор замещенно-внедренного типа бора в ГЦК решетке никеля, покрытия с содержанием бора 20 ат. % и более – рентгеноаморфны. Прогрев аморфных покрытий при температуре 280 – 300 °C приводит к их кристаллизации, образованию новой фазы борида никеля и существенному улучшение физико-механических и электрических свойств. Прогрев при более высокой температуре 700 и 850 °C – к выходу бора из глубины покрытия на поверхность, его окислению и образованию пленки оксида бора, препятствующей окислению никеля. Наиболее коррозионностойкими к среде 3,5 % NaCl являются покрытия никель-бор поликристаллической структуры, благодаря наличию небольшой области пассивности в интервале потенциалов 0 … -0,2 В. Повышенной микротвердостью и износостойкостью, а также

низким переходным сопротивлением характеризуются покрытия Ni – B поликристаллической структуры. Защитное функциональное покрытие с 4 ат. % бора внедрено в производстве различного рода контактов, корпусов микросборки интегральных схем; покрытие с 8 ат. % бора – в производстве печатных плат, концевых контактов ламелей печатных плат, изделий машиностроения.

Список литературы: 1.Патент 10424 Республики Беларусь. Опубл. 12.17.2007 (*Цыбульская Л.С., Гаевская Т.В., Бекиш Ю.Н.*). **2.** *Гаевская Т.В., Цыбульская Л.С.* // Известия РАН. Материаловедение. – 2001. – Т. 6, № 5. – С. 32. **3.** *Gaevskaya T.V., Novotortseva I.G., Tsybulskaya L.S.* // Metal Finishing. – 1996. – Vol. 94, № 6. – P. 100. **4.** *Рогожин В.В.* // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2007. – № 3. – С. 36. **5.** *Звягинцева А.В.* // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2007. – № 1. – С.16. **6.** *Звягинцева А.В., Фаличева А.И.* // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т. 5, № 2. – С. 24. **7.** *Вальсюнене Я.И., Норкус П.К.* // Тр. АН Лит.ССР. Сер. Б. – 1972. – Т. 1, Вып. 68. – С. 93. **8.** *Ивашкевич Л.С., Каратаева Т.П., Ляхов А.С.* Рентгенографические методы в химических исследованиях: учеб. пособие. Мн., 2001. – 67 с. **9.** *Караваев М.Г., Кукарекo В.А.* // Надежность машин и технических систем. Мн., 2001. – Т. 1. – С. 37.

Поступила в редколлегию 23.05.08.

УДК 620.197.1:621.793.8

А.В. ШАЛЫГИН, аспирант, ***Т.В. ЧЕБАН***, аспирант, Одесская Национальная академия пищевых технологий, г. Одесса, Украина

МОДЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ИНТЕНСИВНОСТИ ПРОТЕКАНИЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОРАХ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАЦИОНЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЯХ

Розглянуті закономірності корозійний-електрохімічної поведінки іонно-плазмових покриттів на сталі в нейтральних середовищах. Показано, що основним чинником, що визначає захисні властивості покриттів, є пористість і рівень залишкової напруги в покритті і поверхневих шарах підкладки.

Conformities to the law of corrosive-electrochemical conduct of ion-plasma coverages are considered on steel in neutral environments. It is shown that a basic factor, determining protective properties of coverages, is porosity and level of remaining tensions in coverage and superficial layers of bases.

Целью настоящей работы является получение физико-химической модели оценки интенсивности протекания электрохимических процессов в сложных электродных процессам «катодное покрытие-подложка».