

ПРОБЛЕМА НАВОДОРОЖИВАНИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЁННЫХ НИКЕЛЕВЫХ ПЛЁНОК, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ

Звягинцева А.В., Кравцова Ю.Г.*

Воронежский государственный технический университет
ул. Московский пр., 14, Воронеж, 394026, Россия

*E-mail: ushka2004@list.ru

Введение

Известно [1, 2, 3, 4], что сильное наводороживание характерно для металлов подгруппы железа (Fe, Co, Ni), на которых перенапряжение выделения водорода невелико. Особенности формирования тонких слоёв электролитических покрытий данными металлами - это значительное содержание в них водорода. Образование зародышей роста на инородном материале катода увеличивает число дефектов, по которым возможно взаимодействие металл-водород. По мере увеличения толщины слоя степень однородности возрастает и число таких взаимодействий уменьшается, поэтому содержание водорода, отнесённое к массе осадка, снижается.

Целью настоящей работы стало изучение взаимосвязи наводороживания никелевых покрытий и покрытий сплавами Ni - В с условиями их электроосаждения. Исследования проводили в сульфаминовом электролите никелирования с борсодержащим соединением класса высших полиэдрических боратов. Диапазон режимов электролиза: $t = 30 - 50^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 3,5 - 4,5$. Наводороживание (V_{H_2} , $\text{см}^3/100 \text{ г}$) плёнок определяли методом вакуумной экстракции [5, 6].

Результаты и обсуждение

При увеличении i_k относительное содержание водорода уменьшается от 260 до $85 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ в тонких плёнках Ni и от 200 до $65 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ в плёнках Ni - В (в пересчёте на 100 г массы покрытия) при одной и той же толщине покрытия (Рис. 1). Уменьшение V_{H_2} при увеличении i_k связано, во-первых, с уменьшением ВТ_{H_2} (для плёнки Ni - В $\text{ВТ}_{\text{H}_2} = 5,39\%$ при $i_k = 0,5 \text{ А/дм}^2$ и $\text{ВТ}_{\text{H}_2} = 3,74\%$ при $i_k = 4 \text{ А/дм}^2$) и, во-вторых, с уменьшением макро- и микродефектов в покрытиях. Так, например, пористость плёнки Ni - В снижается от 25 до 5,7 ($\text{pH} = 4,0$; $t = 40^\circ\text{C}$; содержание бора 0,5 %). Микроискажения кристаллической решётки уменьшаются, и размер блоков мозаики $D_{\text{НКН}}$ и приближается к размеру для никеля (от $\sim 3 - 4 \text{ нм}$ при $i_k = 0,5 \text{ А/дм}^2$ до $\sim 9 - 10 \text{ нм}$ при $i_k = 4 \text{ А/дм}^2$).

Уменьшение объёма водорода от 117 до $88 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ в никелевых покрытиях и от 90 до

$68 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ в покрытиях Ni - В с увеличением температуры от 30 до 50°C связано с изменением условий взаимодействия никеля с водородом.

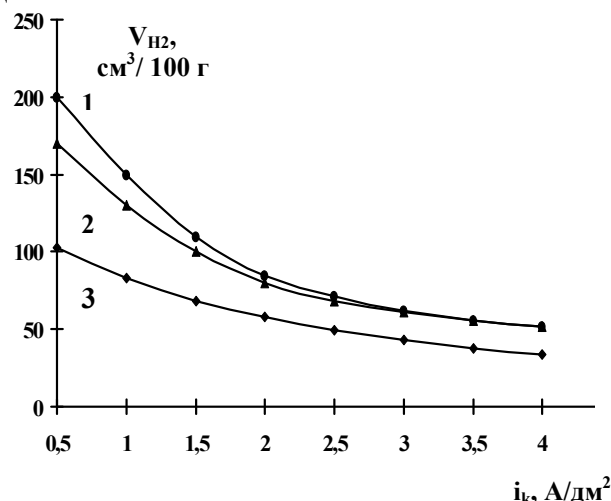


Рис. 1. Зависимость наводороживания покрытий от i_k :

- 1 - Ni ($\text{pH} = 4,0$; $t = 40^\circ\text{C}$; $d = 4 \text{ мкм}$);
- 2 - Ni - В ($\text{pH} = 4,0$; $t = 40^\circ\text{C}$; $C_{\text{В}} = 0,05 \text{ г/л}$; $d = 4 \text{ мкм}$);
- 3 - Ni - В ($\text{pH} = 4,0$; $t = 40^\circ\text{C}$; $C_{\text{В}} = 0,05 \text{ г/л}$; $d = 15 \text{ мкм}$)

Соединения никеля с водородом характеризуются незначительной энергией связи ($4,5 \cdot 10^{-20} - 5,8 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$), поэтому при повышении температуры неустойчивые связи разрушаются и, следовательно, вероятность включения H_2 в покрытие уменьшается. Кроме того, уменьшение V_{H_2} в плёнке Ni - В обусловлено снижением при этих условиях ВТ_{H_2} от 8,48 до 3,84 % ($\text{pH} = 4,0$; $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$; содержание бора 0,5 %).

Для тонких плёнок содержание водорода в покрытиях Ni и Ni - В увеличивается с уменьшением кислотности электролита. Например, для Ni - В $V_{\text{H}_2} = 49 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ при $\text{pH} = 3,5$ и $V_{\text{H}_2} = 88 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ при $\text{pH} = 4,5$. С увеличением pH микроискажения кристаллической решётки и размер блоков мозаики $D_{\text{НКН}}$ уменьшаются. Вместе с тем снижение количества выделяющегося на катоде H_2 приводит к уменьшению блокировки активных центров кристаллизации, в результате чего их число возрастает, структу-

ра осадка становится равнозернистой, покрытие формируется менее напряжённым. Изменение структуры покрытий при увеличении pH обусловлено образованием «кочующей» адсорбционной плёнки из $\text{Ni}(\text{OH})_2$ на поверхности растущего осадка, что нарушает нормальный рост кристаллитов и приводит к образованию мелкодисперсных, нетекстурированных покрытий. Очевидно, содержание H_2 в покрытии растёт за счёт включения в осадок гидроксидов при высоких значениях pH, несмотря на снижение макродефектности (сокращение числа пор) и уменьшения V_{H_2} от 6,34 % при pH = 3,5 до 4,07 % при pH = 4,5 ($t = 40^\circ\text{C}$, $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$; содержание бора 0,5 %).

Следует отметить, что введение борсодержащей добавки в электролит никелирования приводит к заметному выделению водорода на катоде. Появление данного водорода, видимо, связано с её распадом. Выделяющийся водород адсорбируется при электрокристаллизации металла, а затем включается в металлическое покрытие, вызывая его дополнительное наводороживание. Степень наводороживания Ni-B покрытий с ростом содержания бора от 0,1 до 1 % увеличивается от 68 до 113 $\text{см}^3/100 \text{ г}$ ($i_k = 2 \text{ A/дм}^2$; $t = 40^\circ\text{C}$; pH = 4,0), что представлено на рис. 2.

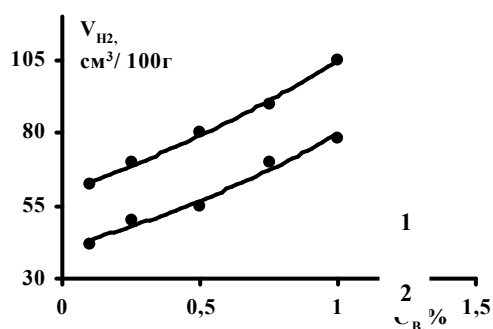


Рис. 2. Зависимость наводороживания покрытий Ni – В от содержания бора в сплаве:

1 – $d = 4 \text{ мкм}$; 2 – $d = 15 \text{ мкм}$.

Режимы электроосаждения:
pH = 4,0; $t = 40^\circ\text{C}$; $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$

Данная зависимость обусловлена изменением V_{H_2} от 1,96 до 7,05 %, увеличивающим возможность включения водорода в покрытие. Чем меньше толщина Ni и Ni-B плёнок, тем

выше скорость наводороживания. Было получено, что оптимальное содержание бора в сплаве, при котором наводороживание минимально, – это 0,5%.

Выводы

Анализ экспериментальных данных показывает, что содержание водорода в сплаве Ni – В меньше, чем в Ni покрытия для одинаковых режимов электролиза. Так, при $i_k = 4 \text{ A/дм}^2$ для Ni плёнки $V_{\text{H}_2} = 85 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, а для Ni – В – $V_{\text{H}_2} = 65 \text{ см}^3/100 \text{ г}$, что в 1,3 раза меньше. Это явление можно объяснить особенностями механизма формирования сплава Ni – В. При достижении i_k выше $0,5 \text{ A/дм}^2$ разряд разряд ионов Ni^{2+} в Ni-B^0 происходит с повышенной поляризацией по сравнению с Ni^0 . Торможение скорости разряда ионов Ni^{2+} при электроосаждении Ni-B^0 (при $E < -0,75$) связано с заполнением поверхности данного сплава адсорбированными борсодержащими анионами добавки. Так, например, катодная поляризация при $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$ составляла 30 мВ, а при $i_k = 4 \text{ A/дм}^2$ 45 мВ.

Литература

1. Садаков Г.А. Гальванопластика. М.: Машиностроение, 1987. – 288 с.
2. Поветкин В.В. Структура электролитических покрытий / В.В. Поветкин, И.М. Ковенский. – М.: Металлургия, 1989. – 136 с.
3. Кудрявцев В.Н. Электроосаждение никеля и сплава Ni-B из аммиачно-цитратного электролита / В.Н. Кудрявцев, С. Маккавеева, Д.Г. Филипенко и др. // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2001. – Т.9, №4. – С. 25 – 30.
4. Ivo Paseca Evolution of hydrogen and its sorption on remarkable active amorphous smooth Ni – P(x) electrodes// Electrochimica Acta. – 1995. – Vol. 40. – № 11. – P. 1633 – 1640.
5. Звягинцева А.В. Физико-механические свойства никелевых покрытий, легированных бором / А.В. Звягинцева, А.И. Фаличева // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – Т.5. № 2. – С. 24 – 31.
6. Звягинцева А.В. Сравнительная характеристика наводороживания никелевых и никель-бор плёнок, полученных электролитическим способом/ А.В. Звягинцева, Ю.Г. Кравцова// Водородная обработка материалов: Тез. докл. четв. Междунар. конф. ВОРМ-2004. – Донецк, 2004. С. 415 – 420.