



Л. С. Цыбульская, Т. В. Гаевская,
Ю. Н. Бекиш, С. К. Позняк

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Неуклонно растущий уровень производства и расширение областей применения защитных функциональных металлических покрытий выдвигает все новые требования, предъявляемые к процессам их осаждения и физико-механическим свойствам. Это определяет возросший в последнее время интерес к электроосаждению легированных сплавов, 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 перспективны борсодержащие покрытия металлов подгруппы железа и их сплавов: никель—бор, кобальт—бор, железо—бор, никель—кобальт—бор, никель—железо—бор, так как они характеризуются улучшенными физико-механическими, химическими и электрическими свойствами [1—6].

Возможными методами нанесения борсодержащих покрытий являются термическое борирование поверхности, закалка из расплава, вакуумные технологии термического испарения и ионного распыления, а также химическое и электрохимическое осаждение из водных растворов [7, 8]. Реализация ряда методов сопряжена со значительными энергозатратами или использованием сложного и дорогостоящего оборудования.

Преимуществом получения борсодержащих покрытий методом электрохимического осаждения является возможность его осуществления при невысокой температуре, вплоть до комнатной. Электрохимическое осаждение борсодержащих покрытий обеспечивает равномерное распределение неметаллического компонента по всей глубине покрытия, позволяет получать покрытия любой толщины на различных подложках.

В данной работе рассмотрены особенности получения покрытий никель—бор в присутствии различных борсодержащих соединений — производных амин-боранов и бороводородов методом электрохимического осаждения, а также влияние природы и концентрации борсодержащих соединений на химический и фазовый состав покрытий, их структуру, морфологию и коррозионно-электрохимическое поведение в растворе хлорида натрия, физико-механические и электрические свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимическое осаждение никелевых и никель—бор покрытий 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 ($i_k = 2 \text{ А/дм}^2$) при температуре 20—50 °С, рН раствора 4,0—4,5. В качестве борсодержащих соединений использовали декагидрокловодекаборат натрия, морфолин-боран, диметиламин-боран и триметиламин-боран. Толщина покрытий составляла 6—30 мкм в зависимости от требований эксперимента. Количество бора в покрытии определяли методом потенциометрического титрования в присутствии маннита [9]. 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) [10]. Микрорельеф поверхности покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1420. Прогрев аморфных покрытий проводили на воздухе в течение 20 мин при температуре 250—400 °С с шагом 50 °С и при температуре 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 платиновый электрод, 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 см², 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, оснащенный специально разработанным устройством для измерения коэффициента трения [11]. Измерение триботехнических характеристик осуществляли в условиях сухого трения при удельной нагрузке $p_a = 1 \text{ МПа}$. Микротвердость покрытий (толщина 20 мкм) измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1 Н с выдержкой в течение 10 с. Переходное (контактное) электрическое сопротивление покрытий определяли методом, основанным на измерении сопротивления точечного контакта контролируемого покрытия с эталонным электродом при нагрузке 40 г (ГОСТ 9.302-88).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенное исследование показало, что при электрохимическом осаждении никеля в присутствии декагидрокловодекабората натрия (ДГКДБ), морфолин-борана (МБ), диметиламин-борана (ДМАБ) и триметиламин-борана (ТМАБ) происходит включение бора в покрытие. Скорость осаждения никеля и сплава

никель—бор во всех случаях составляет 25 ± 2 мкм/ч при $i_k = 2$ А/дм² и 20 °С. Количество соосаждаемого бора определяется концентрацией и природой борсодержащего соединения. На рис. 1 приведена зависимость содержания бора в покрытии от концентрации изучаемых борсодержащих соединений. При введении в электролит никелирования ДГКДБ и увеличении его концентрации до 0,12 моль/л содержание бора в покрытии никель—бор возрастает до ~28 ат. %. Дальнейшее увеличение концентрации ДГКДБ приводит к протеканию процесса химического восстановления Ni(II) в объеме раствора с образованием мелкодисперсных частиц никеля. При увеличении концентрации амин-боранов до ~0,005 моль/л содержание бора в пленках возрастает до ~3—6 ат. % в зависимости от природы борсодержащего соединения. Дальнейшее повышение концентрации амин-боранов приводит к незначительному росту содержания бора: в присутствии ТМАБ максимальное количество соосаждающегося бора составляет ~4 ат. %, в присутствии ДМАБ — ~5 ат. %, МБ — ~9 ат. %.

Введение амин-боранов в электролит никелирования приводит к уменьшению выхода по току с 95—97 до 90—93 % и смещению потенциала осаждения покрытий никель—бор в область более электроотрицательных значений (от $\varphi = -1,005$ В для никелевого покрытия до $\varphi = -1,050$ В для покрытия никель—бор). Связано это, по-видимому, с тем, что производные амин-боранов сорбируются на растущей поверхности никеля и каталитически распадаются до элементарного бора, водорода и амина. Последний затрудняет электрохимическое восстановление Ni(II).

Количество включаемого бора в ряду МБ — ДМАБ — ТМАБ уменьшается. В данном ряду увеличивается льюисовская основность амина, входящего в состав нейтрального комплекса борана, что приводит к упрочнению связи бор—азот. Количество соосаждающегося бора, по-видимому, определяется прочностью связи бор—азот в амин-боране.

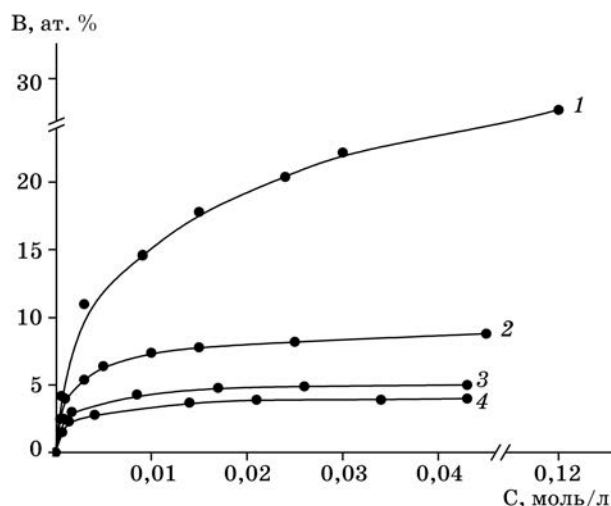


Рис. 1. Зависимость содержания бора в покрытиях Ni—В от концентрации борсодержащего соединения: 1 — ДГКДБ; 2 — МБ; 3 — ДМАБ; 4 — ТМАБ

Потенциал осаждения покрытий никель—бор в присутствии ДГКДБ также смещается в сторону отрицательных значений (до $\varphi = -1,025$ В) по сравнению с никелевым покрытием. Выход сплава по току в случае никель—бор, полученного в присутствии ДГКДБ при его концентрации $\geq 0,006$ моль/л, превышает 100 %, что свидетельствует о протекании сопряженного химического процесса восстановления Ni(II) декагидроокловодекаборатом натрия на поверхности катода. С увеличением температуры от 20 до 50 °С и катодной плотности тока от 0,5 до 5,0 А/дм² количество соосаждаемого бора изменяется незначительно и при $i_k = 0,5$ А/дм² и $T = 50$ °С достигает максимального значения ~30 ат. %.

В табл. 1 приведены результаты рентгенографических исследований никелевых покрытий и покрытий никель—бор. Вышеуказанные покрытия имеют кубическую гранцентрированную решетку (ГЦК). Основными направлениями роста покрытий из никеля являются [100] и [111]. Направление [100] соответствует свободному типу роста для электрохимически осаждаемого никеля. Появление текстуры <111> свидетельствует о протекании процесса выделения водорода на катоде, что, согласно литературным данным [12], приводит к повышению pH вблизи катода и образованию Ni(OH)₂.

Таблица 1

Кристаллографические ориентации и области когерентного рассеяния покрытий никеля и никель—бор

Добавка	Содержание бора, ат. %	Кристаллографическая ориентация (hkl)				ОКР, Å
		Относительная интенсивность пиков (I/I_{100}), %				
		(111)	(200)	(220)	(311)	
—	—	17	100	2	3	350—400
ДГКДБ	4	100	14	4	10	120—150
	8	100	5	4	4	~120
	10	100	—	—	—	~100
МБ	4	54	100	7	10	150—200
	6	100	8	6	45	100—150
	8	100	—	—	—	40—50
ДМАБ	3	100	39	14	15	200—250
	5	100	—	—	—	50—70
ТМАБ	2	100	60	43	41	150—200
	4	73	—	100	—	60—80

Включение 4 ат. % бора при получении покрытий в присутствии ДГКДБ приводит к перераспределению интенсивностей между рефлексами 111 и 200 и уменьшению размеров областей когерентного рассеяния от 350—400 до 120—150 Å (см. табл. 1). Самым интенсивным становится рефлекс 111, относительная интенсивность рефлексов 220 и 311 также незначительно возрастает. По мере увеличения содержания бора до ~8 ат. % интенсивность рефлексов 200, 311 уменьшается, а при 10 ат. % эти рефлексы исчезают, уменьшается также ОКР до 100 Å (см. табл. 1).

В присутствии амин-боранов при включении небольших количеств бора (2 ат. % в случае ТМАБ, 3 ат. % — ДМАБ и 4 ат. % — МБ) основными направ-

лениями роста покрытий никель—бор остаются [111] и [100]. В отличие от декагидрокловодекабората натрия в присутствии амин-боранов интенсивность рефлекса 220 больше и увеличивается в ряду МБ — ДМАБ — ТМАБ. Согласно литературным данным [12], увеличение интенсивности рефлекса 220 связано с замедлением процесса десорбции водорода, образующегося в результате электроосаждения сплава никель—бор. Покрытия, полученные в присутствии ТМАБ, наиболее хрупкие, что косвенно может свидетельствовать об увеличении доли включенного в покрытие водорода. С ростом содержания бора в покрытиях никель—бор, полученных в присутствии амин-боранов, размер кристаллитов уменьшается в 2,5—4 раза (см. табл. 1). Рентгеноаморфные покрытия в присутствии амин-боранов не образуются.

Включение 4 ат. % бора приводит к уменьшению параметров элементарной ячейки до $a = 3,518 \text{ \AA}$ в случае с МБ и $3,508 \text{ \AA}$ в случае с ДГКДБ. Уменьшение периода кристаллической решетки может быть связано с замещением атомов никеля, имеющих больший атомный радиус ($r_{\text{Ni}} = 1,24 \text{ \AA}$), на атомы бора с меньшим атомным радиусом ($r_{\text{B}} = 0,97 \text{ \AA}$). 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 $a_{\text{расч}} = 3,493 \text{ \AA}$). Поскольку известно, что атомы бора из-за небольших размеров могут занимать октаэдрические пустоты в ГЦК решетке никеля, то можно полагать, что поликристаллические покрытия Ni—B представляют собой твердый раствор бора в ГЦК решетке никеля смешанного замещенно-внедренного типа. Образование в решетке никеля твердого раствора замещения бора может свидетельствовать о соосаждении его в элементарном виде. Включение бора в никелевое покрытие и увеличение его содержания приводит к уменьшению размеров ОКР от 350—400 нм для никелевых покрытий до 40—50 нм для покрытий Ni—B поликристаллической структуры, полученных в присутствии морфолинборана (см. табл. 1). Покрытия с содержанием бора 20 ат. % и более рентгеноаморфны (рис. 2, а, 3, 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 Ni₃B (пространственная группа: Pbnm; $a = 0,4388 \text{ нм}$, $b = 0,5196 \text{ нм}$ и $c = 0,6615 \text{ нм}$). На месте размытого диффузного максимума, характерного для аморфного состояния вещества, формируется рентгеновский спектр с острыми дифракционными линиями (рис. 2, б). Отличие параметров кристаллической решетки фазы Ni₃B от параметров, приведенных в картотеке (PDF 65-2409: $a = 0,4389 \text{ нм}$, $b = 0,5211 \text{ нм}$ и $c = 0,6619 \text{ нм}$), может свидетельствовать о дефиците бора в соединении Ni₃B, по сравнению со стехиометрическим составом. Увеличение концентрации бора до 25 ат. % приводит к стабилизации аморфной фазы. В частности, после прогрева аморфного покрытия Ni—B (содержание бора 25 ат. %) при 280 °C процесс кристаллизации сплава не завершается, дифракционная картина свидетельствует об аморфно-кристаллическом состоянии образца (рис. 3, б). После прогрева при 300 °C кристаллизация покрытия полностью завершается с выделением фазы Ni₃B (рис. 3, в). Параметры кристаллической решетки образующейся фазы бориды никеля соответствуют ли-

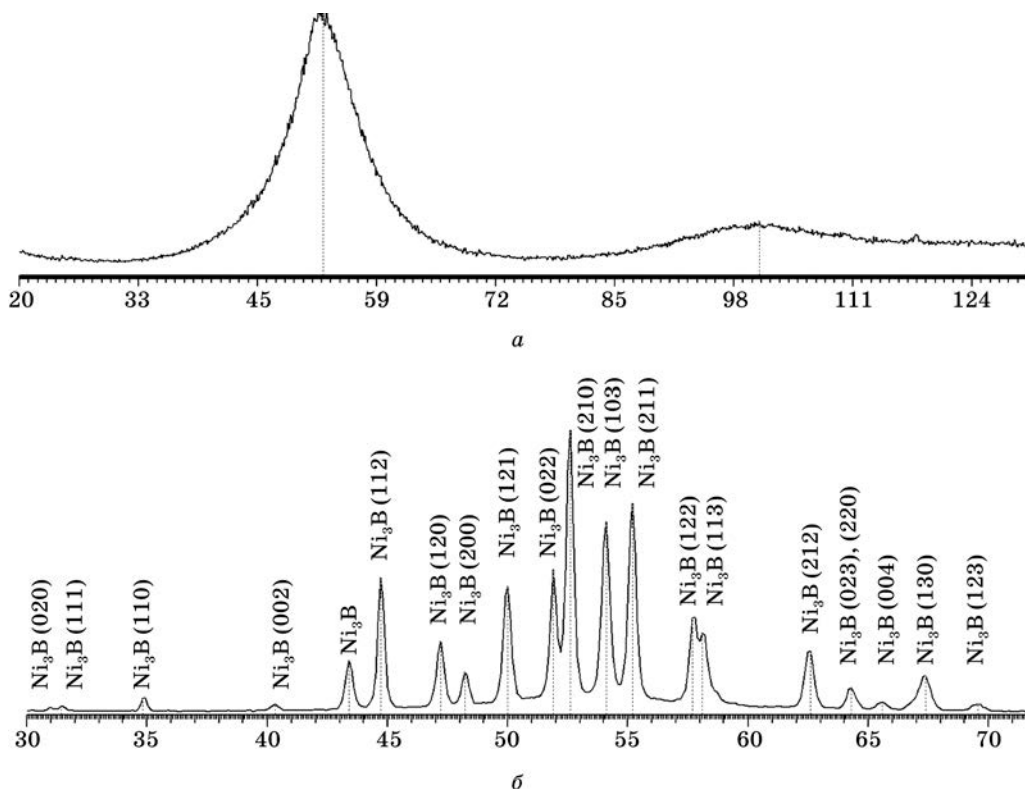


Рис. 2. Рентгенограммы аморфного покрытия Ni—B (20 ат. % B) до (а) и после (б) прогрева при температуре 280 °С в течение 20 мин

тературным данным. При температуре прогрева покрытий Ni—B 700 °С и выше фаза бориды не образуется. Дифракционная картина соответствует никелевому покрытию. Данные рентгенофотоэлектронной спектроскопии свидетельствуют о том, что бор выходит из глубины слоя на поверхность и окисляется до оксида [13]. Повышение температуры прогрева аморфных покрытий до 850 °С способствует увеличению интенсивности дифракционных линий, соответствующих фазе металлического никеля, и появлению небольших рефлексов, соответствующих фазе NiO.

Морфология поверхности покрытий Ni—B определяется количеством соосаждаемого бора и природой борсодержащего соединения. На поверхности никелевых покрытий различимы пирамидальные фигуры роста размером от 1 до 10 мкм (рис. 4, а). Сплавы, осажденные из растворов с ДГКДБ и содержащие 4—10 ат. % бора, характеризуются сглаженной поверхностью, состоящей из полусферических скоплений более мелких структур, т. е. отсутствуют явно выраженные элементы кристаллической структуры (рис. 4, б, в). На поверхности аморфных покрытий Ni—B наблюдаются соматодные структуры, переходящие друг в друга. Они представляют собой как крупные, сросшиеся полусферические образования размером ~10 мкм, так и отдель-

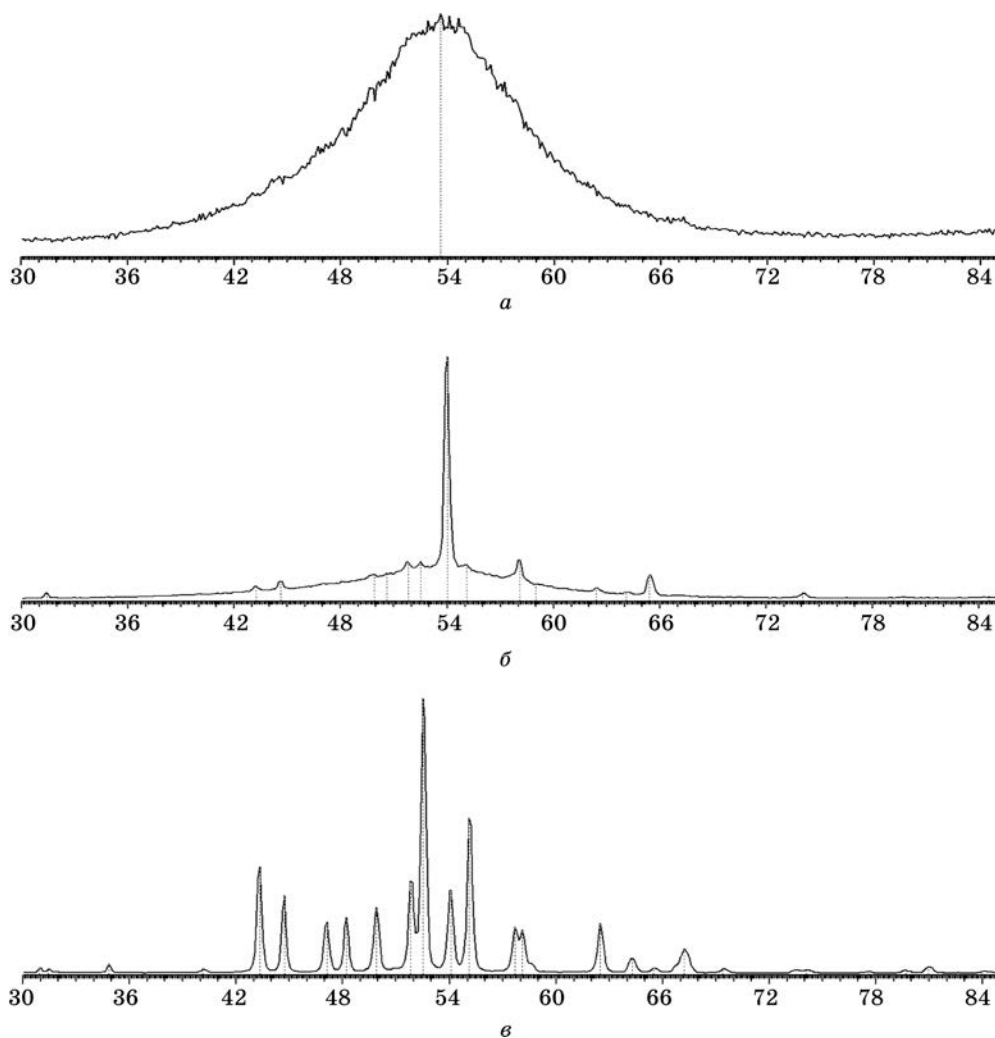


Рис. 3. Фрагменты рентгенограммы аморфного покрытия Ni—В (25 ат. % В) до (а) и после (б, в) прогрева при температуре, °С: б — 280, в — 300

ные, более мелкие полусферы размером $\sim 0,3\text{--}2$ мкм (рис. 4, з). Для покрытий никель—бор, полученных в присутствии МБ и содержащих 4 ат. % бора, характерна структура типа «цветная капуста» (рис. 4, д). С увеличением содержания бора до 8 ат. % покрытия становятся более гладкими, но без явно выраженных полусферических образований (рис. 4, е, ж).

Результаты исследования показали, что при увеличении толщины покрытий, полученных в присутствии МБ, от 5 до 80 мкм среднее объемное содержание бора уменьшается от 7,6 до 4,2 ат. %, в присутствии ДГКДБ — увеличивается от 12,2 до 15,7 ат. %.

На рис. 5 приведены фрагменты рентгенограмм покрытий никель—бор одинаковой толщины, полученных в присутствии МБ и ДГКДБ.

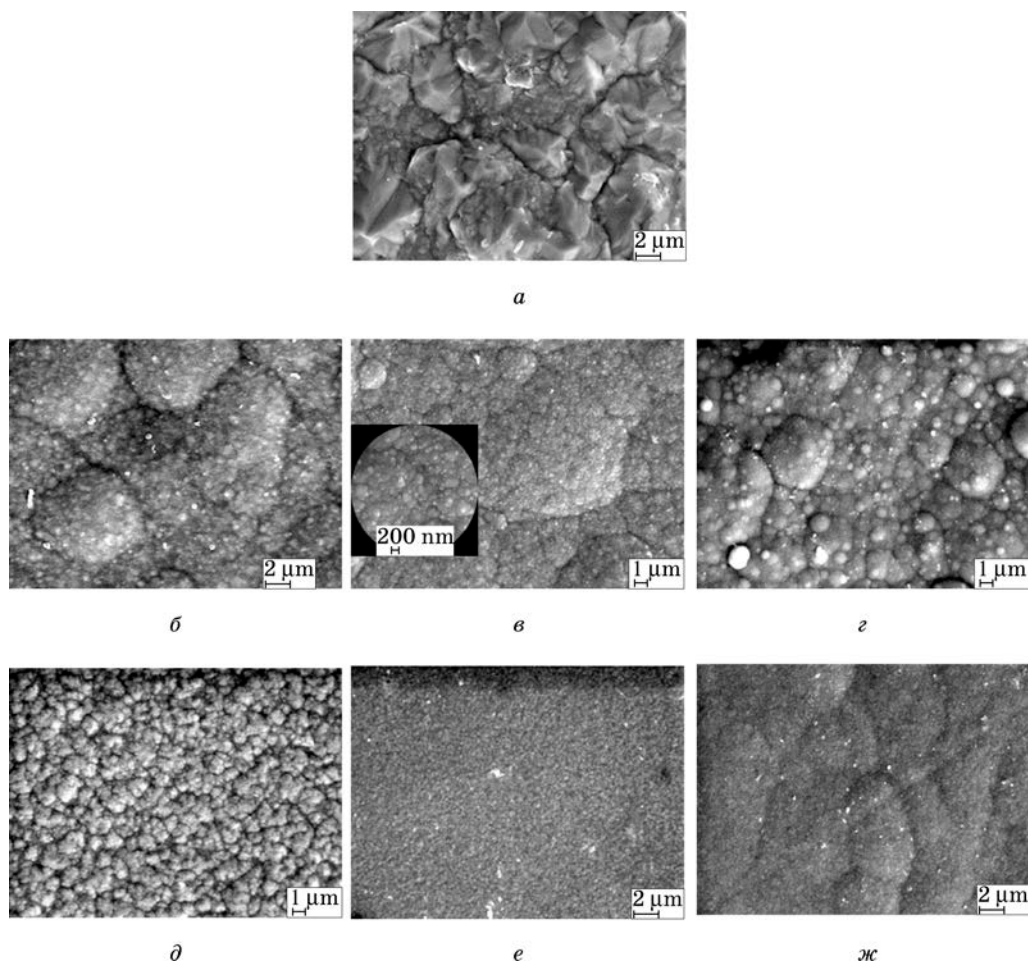


Рис. 4. Морфология поверхности покрытий Ni (а) и Ni—В, полученных в присутствии ДГКДБ (б—г), МБ (д—ж), с содержанием бора, ат %:
б, д — 4; е — 6; ж — 8; в — 10; г — 25

На рентгенограмме, полученной со стороны подложки, присутствует более широкий и менее интенсивный рефлекс 111, чем на рентгенограмме, полученной с поверхности покрытия, при использовании в качестве борсодержащего соединения МБ (рис. 5, а). При использовании ДГКДБ наблюдается противоположная картина: рефлекс 111 на рентгенограмме, соответствующей поверхности пленки, более широкий и менее интенсивный, чем на рентгенограмме, соответствующей стороне, прилегающей к подложке (рис. 5, б). Ширина рефлексов зависит от количества бора в пленке и увеличивается с ростом содержания неметаллического компонента. Для покрытий, полученных в присутствии ДГКДБ, в отличие от МБ, увеличение содержания бора с ростом их толщины, по-видимому, связано с параллельно протекающей реакцией химического осаждения сплава.

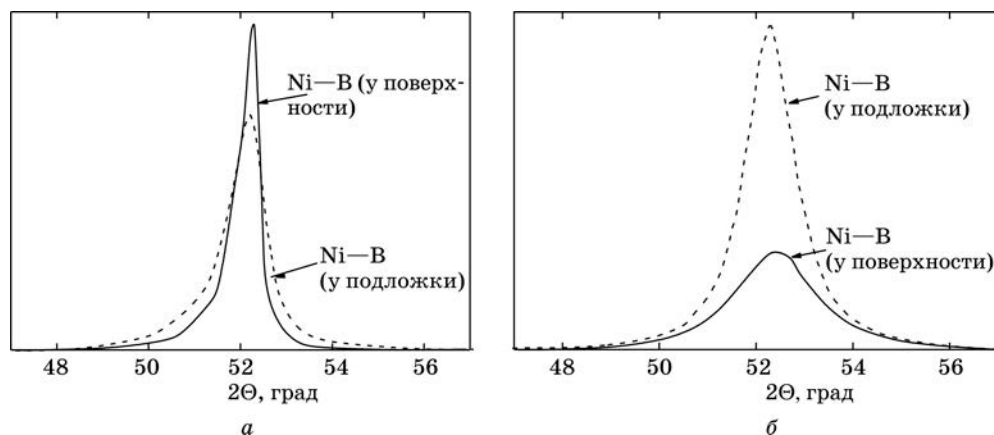


Рис. 5. Рентгенограммы покрытий Ni—В (толщина 80 мкм), полученных в присутствии МБ (а) и ДГКДВ (б). Концентрация борсодержащих соединений в электролите 0,006 моль/л

На рис. 6 представлены типичные потенциодинамические поляризационные кривые (ПК), полученные для покрытий Ni и Ni—В 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. Как видно из рис. 6, 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—В 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. При этом область пассивности практически исчезает и наблюдается заметный рост анодного тока в области потенциалов $E = -0,2 - 0$ В. На рис. 7 приведена зависимость тока от времени, полученная при фиксированном потенциале $E = -0,16$ В для аморфного покрытия. 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 500 ч выдержки никелевого покрытия, поликристаллического и аморфного покрытия Ni—В (содержание бора 8, 20 и 25 ат. %) в среде 3,5 %

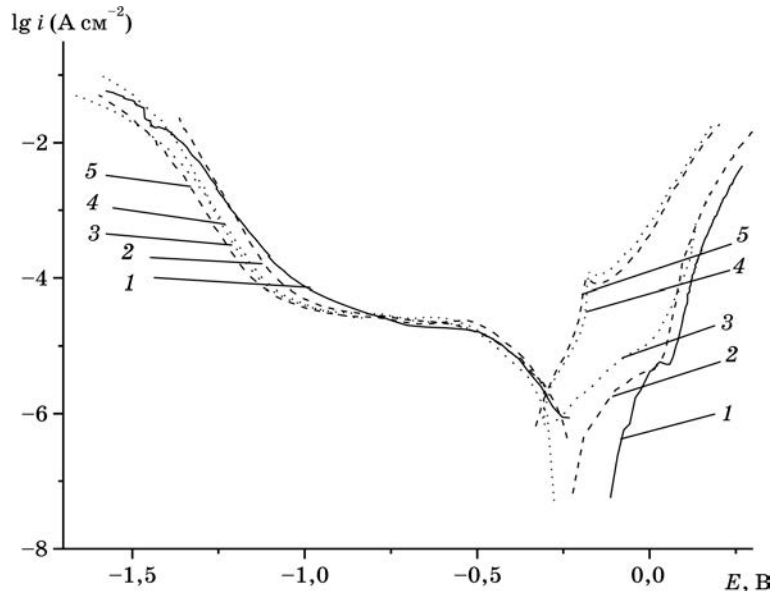


Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые в среде 3,5 % NaCl для покрытий Ni (1) и Ni—B (2—5) с различным содержанием в них бора, ат. %: 2 — 4; 3 — 8; 4 — 20; 5 — 25

NaCl показал, что микроструктура никелевого покрытия и поликристаллического никель—бор не изменяется заметно в процессе коррозионных испытаний (рис. 8, а, б). На поверхности аморфных покрытий Ni—B происходит формирование пленки продуктов коррозии со специфической структурой (рис. 8, в, г). Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение содержания бора в покрытии Ni—B до 20—25 ат. % приводит к заметному ухудшению его коррозионной устойчивости в среде 3,5 % NaCl.

Изучено влияние различных факторов (химический и фазовый состав) на физико-механические (микротвердость, износостойкость, коэффициент трения) и электрические (переходное электрическое сопротивление) свойства покрытий (табл. 2).

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 — $H_\mu = 2400$ МПа. Включение бора в никелевое покрытие приводит к существенному увеличению его микротвердости, износостойкости и коэффициента трения (см. табл. 2). 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 свидетельствует 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 $f = 1,0—1,1$.

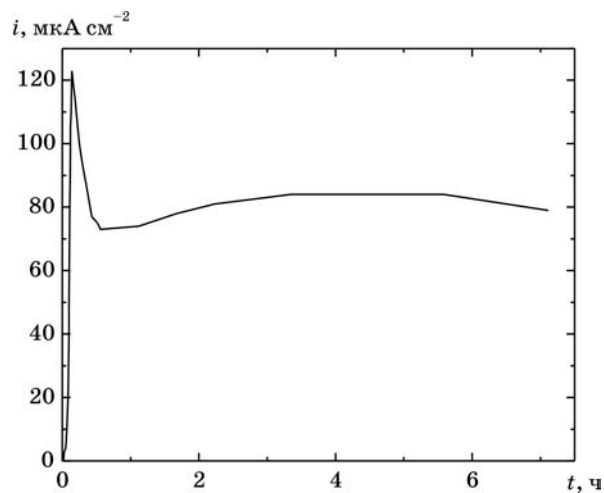


Рис. 7. Зависимость плотности тока от времени выдержки аморфного покрытия Ni—В (20 ат. % В) в среде 3,5 % NaCl при фиксированном потенциале $E = -0,16$ В

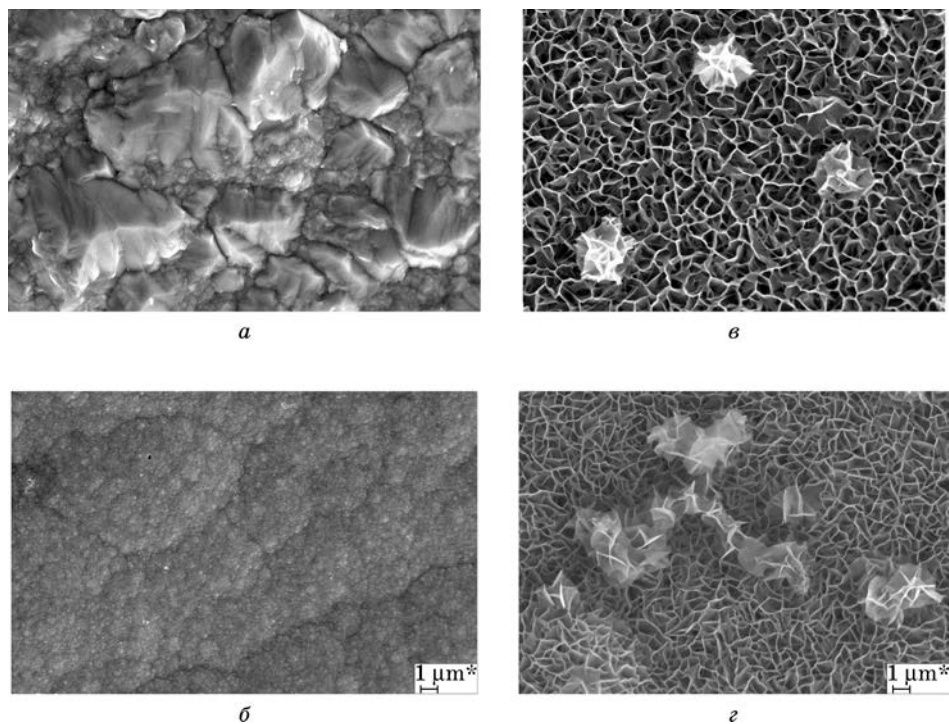


Рис. 8. Микрофотографии поверхности покрытий Ni (а) и Ni—В (б—г) после 500 ч выдержки в 3,5 % растворе NaCl. Содержание бора, ат. %: б — 8; в — 20; г — 25

Таблица 2

**Влияние содержания бора в покрытии никель—бор на микротвердость (H_μ),
интенсивность весового изнашивания (I_q), коэффициент трения (f)
и контактное электрическое сопротивление (R)**

В, ат. %	H_μ , МПа	I_q , (мг/м) · 10 ⁻²	f , отн. ед.	R , мОм
—	2400	39,1	0,7—0,85	2,8
4	7600	0,8	0,8—0,9	3,4
8	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

Примечание. * Покрытие прогрето при 280 °С.

В результате прогрева аморфных покрытий Ni—В существенно возрастает их износостойкость ($I_q = 0,2 \cdot 10^{-2}$ мг/м), увеличивается микротвердость, достигая значения $H_\mu = 9600$ МПа, снижается коэффициент трения $f = 0,8—0,9$ (см. табл. 2).

Величина контактного сопротивления для покрытий Ni—В поликристаллической структуры с увеличением содержания бора от 4 до 12 ат. % возрастает незначительно: от 3,4 до 6,3 мОм. Рентгеноаморфные покрытия характеризуются достаточно большими значениями контактного сопротивления ($R = 17,0—25,0$ мОм; см. табл. 2).

Возрастание электросопротивления покрытий Ni—В 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. Межзеренное пространство обладает более высоким электросопротивлением по сравнению с объемом зерен, поэтому в мелкокристаллических покрытиях движение электронов затруднено в большей степени, чем в крупнокристаллических.

Прогрев и увеличение температуры прогрева покрытий Ni и Ni—В поликристаллической структуры до 280 и 700 °С приводит к росту переходного сопротивления, что, по-видимому, связано с частичным окислением поверхности. Термообработка аморфных покрытий Ni—В (содержание бора 25 ат. %) при 280 °С приводит к резкому снижению величины R до 4,2 мОм, что, вероятно, обусловлено образованием фазы Ni₃B, обладающей металлическим характером проводимости (см. табл. 2).

К настоящему времени покрытие Ni—В поликристаллической структуры нашло широкое практическое применение в различных областях техники [14—16]. Для замены золотого покрытия — в производстве печатных плат для банковских и телефонных карточек, кодовых замков, наручных и других часов, а также в производстве корпусов микросборки интегральных схем (ОАО «Минский часовой завод», ПРУП «Минский механический завод им. С. И. Вавилова, РУП «Могилевлифтмаш», ЧУП «ЭНВА» ООО БелТИЗ и др.).

Для замены серебряного покрытия — в производстве различного рода контактов для изделий преобразовательной и лазерной техники, осветительной аппаратуры и др. (РУП «Молодечненский радиозавод «Спутник», НПП «Номакон», ЗАО «Солар ЛС», НПРУП «Экран» г. Борисов). Для замены палладиевого покрытия — в производстве концевых контактов ламелей печатных плат (УП «КБТЭМ-СО» концерна «Планар», РУП ДП «Зенит» г. Могилев); для замены хромового покрытия — в производстве изделий машиностроения (РУП «Минский электромеханический завод, РАУП «ГПО Кристалл»).

Выводы:

1. Изучено влияние природы и концентрации различных борсодержащих соединений на особенности электрохимического осаждения, химический и фазовый состав пленок Ni—В, их структуру и морфологию. Установлено, что в присутствии производных амин-боранов возможно получение только поликристаллических пленок никель—бор, в присутствии высшего борводорода — как поликристаллических, так и аморфных пленок. Показано, что в присутствии высшего борводорода, наряду с электрохимическим процессом, протекает параллельно процесс химического осаждения сплава никель—бор на электроде.

2. Исследован структурно-фазовый состав покрытий Ni—В, 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.

3. Прогрев аморфных покрытий при температуре 280—300 °С приводит к их кристаллизации, образованию новой фазы бориды никеля и существенному улучшению физико-механических и электрических свойств. Прогрев при более высокой температуре 700 и 850 °С — к выходу бора из глубины покрытия на поверхность, его окислению и образованию пленки оксида бора, препятствующей окислению никеля.

4. Наиболее коррозионно-стойкими к среде 3,5 % NaCl являются покрытия никель—бор поликристаллической структуры благодаря наличию области пассивности в интервале потенциалов 0—–0,2 В, установленной методом снятия поляризационных кривых.

5. Повышенной микротвердостью и износостойкостью, а также низким переходным сопротивлением характеризуются покрытия Ni—В поликристаллической структуры с содержанием бора в покрытии 4—8 ат. %. 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. *Gaevskaya T. V., Novotortseva I. G., Tsybulskaya L. S.* // Metal Finish. 1996. Vol. 94, № 6. P. 100.
2. *Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С.* // Изв. РАН. Материаловедение. 2001. Т. 6, № 5. С. 32.

3. *Бекиш Ю. Н., Гаевская Т. В., Ивашкевич Л. С., Цыбульская Л. С.* // Весті НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2007. № 1. С. 36.
4. *Ракович Е. В., Гаевская Т. В., Свиридов В. В.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 7. С. 1103.
5. *Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В.* // Свиридовские чтения: Сб. статей. Вып. 2 / Редкол.: Т. Н. Воробьева (отв. ред.) и др. Минск, 2005. С. 77.
6. *Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В.* // Журн. прикл. химии. 2000. Т. 73, № 5. С. 750.
7. *Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова.* Минск, 1987.
8. *Поветкин В. В., Ковеновский И. М., Устиновщиков Ю. И.* Структура и свойства электролитических сплавов. М., 1992.
9. *Вальсюнене Я. И., Норкус П. К.* // Тр. АН Лит.ССР. Сер. Б. 1972. Т. 1, вып. 68. С. 93.
10. *Ивашкевич Л. С., Каратаева Т. П., Ляхов А. С.* Рентгенографические методы в химических исследованиях: Учеб. пособие. Минск, 2001.
11. *Караваев М. Г., Кукареко В. А.* // Надежность машин и технических систем. Минск, 2001. Т. 1. С. 37.
12. *Amblard J., Epeboin I., Fromeut M., Maurin G.* // J. Appl. Electrochem. 1979. Vol. 9, № 2. P. 233.
13. *Новоторцева И. Г., Гаевская Т. В.* // Неорганические материалы. 1995. Т. 31, № 8. С. 1053.
14. *Богдашич Т. В., Морозов А. П., Гаевская Т. В. и др.* Патент 30 Республики Беларусь. Оpubл. 31.05.1993.
15. *Цыбульская Л. С., Гаевская Т. В., Бекиш Ю. Н.* Патент 10424 Республики Беларусь. Оpubл. 12.17.2007.
16. *Гаевская Т. В., Цыбульская Л. С., Бекиш Ю. Н.* Патент 10423 Республики Беларусь. Оpubл. 12.17.2007.